

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-PPGEM

A UTILIZAÇÃO DO NÍQUEL PARA MELHORIA DO COMPORTAMENTO  
TRIBOLÓGICO DE LIGAS DE TITÂNIO

CARLOS EDUARDO FORTIS KWIETNIEWSKI

TESE PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO  
DE DOUTOR EM ENGENHARIA

Porto Alegre, 03 de Julho de 2000

ESCOLA DE ENGENHARIA  
BIBLIOTECA

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-PPGEM

A UTILIZAÇÃO DO NÍQUEL PARA MELHORIA DO COMPORTAMENTO  
TRIBOLÓGICO DE LIGAS DE TITÂNIO

CARLOS EDUARDO FORTIS KWIETNIEWSKI  
Engenheiro Metalúrgico

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia

Área de Concentração: Metalurgia Física

Porto Alegre, 03 de Julho de 2000

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, Área de Concentração: Ciência dos Materiais, e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Luiz Carlos Pereira, COPPE/UFRJ

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>; Berenice Anina Dedavid, PUC/RS

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>; Gelsa Edith Englert, DEMET/UFRGS

Prof. Dr. Augusto Oscar Kunrath Neto, DEMEC/UFRGS

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador PPGEM/UFRGS

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer à CAPES pelo suporte financeiro recebido durante os dois anos de doutorado sanduíche junto a Universidade de Birmingham, Inglaterra,

Aos meus orientadores locais Professor Dr. Tom Bell e Dr. Hansan Dong.

Ao meu orientador Brasileiro professor Telmo Roberto Strohaecker pelos conselhos durante a elaboração desta tese de doutorado.

Gostaria de lembrar também o apoio recebido de todo o pessoal do LAMEF, especialmente do Surfi o qual se mostrou muito atencioso e amigo durante tempos difíceis.

Gostaria também de agradecer a minha família pelo carinho e atenção.

Muito obrigado

Carlos Eduardo Fortis Kwietniewski



## ÍNDICE

1	RESUMO.....	1
2	ABSTRACT.....	3
3	INTRODUÇÃO .....	4
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
4.1	O TITÂNIO E SUAS LIGAS.....	6
4.1.1	AS LIGAS ALFA .....	6
4.1.2	AS LIGAS ALFA+BETA.....	6
4.1.3	AS LIGAS BETA .....	7
4.2	AS CARACTERÍSTICAS TRIBOLÓGICAS DO TITÂNIO E SUAS LIGAS .....	7
4.3	O DESGASTE E SEUS MECANISMOS.....	8
4.3.1	O CONTATO ENTRE SUPERFÍCIES.....	8
4.3.2	A FRICÇÃO .....	13
4.3.3	O DESGASTE POR DESLIZAMENTO (SLIDING WEAR).....	22
4.3.4	DESGASTE POR PARTÍCULAS DURAS.....	27
4.4	O ENSAIO DE NANOINDENTAÇÃO .....	34
4.5	TÉCNICAS DE ENGENHARIA DE SUPERFÍCIE .....	37
4.5.1	DEPOSIÇÃO FÍSICA DE VAPOR (PVD).....	37
4.5.2	OXIDAÇÃO TÉRMICA DO TITÂNIO.....	40
4.5.3	O TRATAMENTO DE DIFUSÃO DE NÍQUEL.....	41
4.5.4	OS TRATAMENTOS DÚPLEX .....	53
4.6	O TRATAMENTO TÉRMICO.....	57
4.7	A CORROSÃO DO TITÂNIO E SUAS LIGAS .....	58
4.7.1	O COMPORTAMENTO DESGASTE-CORROSÃO.....	61
5	MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	62
5.1	MATERIAIS .....	62
5.2	A ELETRODEPOSIÇÃO DE NÍQUEL .....	62
5.2.1	PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA .....	63
5.2.2	LIMPEZA DOS CORPOS DE PROVA.....	64
5.2.3	ATIVAÇÃO QUÍMICA .....	64
5.3	TRATAMENTO DE DIFUSÃO DE NÍQUEL .....	65
5.4	O TRATAMENTO TÉRMICO.....	66
5.5	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	66
5.5.1	AVALIAÇÃO METALOGRÁFICA .....	66
5.5.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	66
5.5.3	AS ANÁLISES QUÍMICAS QUALITATIVAS.....	66
5.5.4	AS ANÁLISES QUÍMICAS QUANTITATIVAS.....	66
5.5.5	A TÉCNICA DE GDS (GLOW DISCHARGE SPECTROSCOPY).....	67
5.6	OS PERFIS DE MICRODUREZA .....	67
5.7	OS ENSAIOS DE DESGASTE .....	67
5.7.1	O DESGASTE POR DESLIZAMENTO (SLIDING WEAR).....	67

5.7.2	<i>O DESGASTE ABRASIVO</i> .....	72
5.7.3	<i>O DESGASTE EROSIVO</i> .....	74
5.8	A NANOINDENTAÇÃO .....	74
5.9	OS TESTES DE CORROSÃO .....	74
5.9.1	<i>OS ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA ANÓDICA</i> .....	75
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>76</b>
6.1	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO MATERIAL COMO RECEBIDO .....	76
6.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO MATERIAL COMO RECEBIDO .....	77
6.3	ATIVAÇÃO QUÍMICA .....	79
6.4	A ELETRODEPOSIÇÃO DE NÍQUEL .....	80
6.5	O TRATAMENTO DE DIFUSÃO DE NÍQUEL .....	80
6.5.1	<i>OS INTERMETÁLICOS DO SISTEMA Ti-Ni</i> .....	84
6.5.2	<i>O TRATAMENTO DÚPLEX</i> .....	112
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>141</b>

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - CONTATO ELÁSTICO HERTZIANO <sup>(13)</sup> .....	9
FIGURA 2 - DISTRIBUIÇÃO DA TENSÃO NORMAL AO LONGO DA ÁREA DE CONTATO HERTZIANO <sup>(13)</sup> .....	10
FIGURA 3 - DISTRIBUIÇÃO DE TENSÕES CISALHANTES MÁXIMAS SUBSUPERFICIAIS DEFINIDAS PELO CONTATO DE HERTZ <sup>(15)</sup> .....	10
FIGURA 4 - ÍNDICE DE PLASTICIDADE VERSOS TENSÃO DE CONTATO EM FUNÇÃO DO GRAU DE ACABAMENTO SUPERFICIAL <sup>(13)</sup> .....	12
FIGURA 5 - DISTRIBUIÇÃO DE MÁXIMAS TENSÕES DE CISLHAMENTO SUBSUPERFICIAIS PARA O CASO DA PRESENÇA DE FRICÇÃO <sup>(15)</sup> .....	13
FIGURA 6 - DESENVOLVIMENTO DE FRICÇÃO QUANDO UM CORPO EXPERIMENTA MOVIMENTO EM RELAÇÃO A OUTRO CORPO <sup>(13)</sup> .....	14
FIGURA 7 - EFEITO DA PRESSÃO DE OXIGÊNIO NO COEFICIENTE DE FRICÇÃO DESENVOLVIDO <sup>(13)</sup> .....	17
FIGURA 8 - EFEITO DA PRESENÇA DE UM FILME DE ÓXIDO NA FRICÇÃO DESENVOLVIDA NO COBRE EM FUNÇÃO DA CARGA APLICADA <sup>(13)</sup> .....	17
FIGURA 9 - EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A FRICÇÃO DE TRÊS GRUPOS DE ESTRUTURAS CRISTALINAS <sup>(13)</sup> .....	19
FIGURA 10 - EFEITO DA TEMPERATURA SOB A FRICÇÃO DE UM AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO DESLIZANDO SOB NÍQUEL PURO <sup>(13)</sup> .....	20
FIGURA 11 - EFEITO DA TRANSFORMAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO DO COBALTO SOB AS CARACTERÍSTICAS DE FRICÇÃO <sup>(13)</sup> .....	21
FIGURA 12 - DIVERSOS TIPOS DE ARRANJOS EXPERIMENTAIS PARA A AVALIAÇÃO DO DESGASTE POR DESLIZAMENTO <sup>(13)</sup> .....	23
FIGURA 13 - REGIMES DE LUBRIFICAÇÃO DESENVOLVIDOS EM FUNÇÃO DA RAZÃO $\lambda$ <sup>(13)</sup> .....	25
FIGURA 14 - TRINCA TIPO CONE DE HERTZ FORMADA DURANTE DESGASTE DE MATERIAIS CERÂMICOS <sup>(13)</sup> .....	26
FIGURA 15 - ILUSTRAÇÃO DAS DIFERENÇAS ENTRE (A) ABRASÃO POR DOIS CORPOS; (B) ABRASÃO POR TRÊS CORPOS; E (C) EROÇÃO <sup>(13)</sup> .....	27
FIGURA 16 - ALGUMAS CONFIGURAÇÕES POSSÍVEIS PARA AVALIAR O DESGASTE ABRASIVO <sup>(13)</sup> .....	30
FIGURA 17 - DEPENDÊNCIA DA EROÇÃO COM O ÂNGULO DE IMPACTO PARA MATERIAIS DÚCTEIS E FRÁGEIS <sup>(13)</sup> .....	31
FIGURA 18 - A EROÇÃO DO AÇO AISI 52100 COM DIFERENTES MICROESTRUTURAS EM FUNÇÃO DO ÂNGULO DE IMPACTO DE PARTÍCULAS DE SÍLICA <sup>(13)</sup> .....	33
FIGURA 19 - DIFERENTES CONFIGURAÇÕES UTILIZADAS PARA AVALIAR O DESGASTE EROSIVO <sup>(13)</sup> .....	34
FIGURA 20 - CARREGAMENTO VERSUS DESLOCAMENTO DO INDENTADOR PARA O PICO DE CARGA DE 120mN PARA 06 DIFERENTES MATERIAIS <sup>(37)</sup> .....	35
FIGURA 21 - DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA Ti-Ni <sup>(71)</sup> .....	45
FIGURA 22 - CURVA TENSÃO CONTRA DEFORMAÇÃO TÍPICA DE UMA LIGA TiNi <sup>(74)</sup> .....	48
FIGURA 23 - RELAÇÃO ENTRE A TEMPERATURA DE TRANSFORMAÇÃO $M_s$ E O CONTEÚDO DE Ni DA LIGA <sup>(77)</sup> .....	48
FIGURA 24 - RESISTÊNCIA À EROÇÃO DE LIGAS TiNi EM FUNÇÃO DO CONTEÚDO DE Ni <sup>(77)</sup> .....	52
FIGURA 25 - SITUAÇÃO ATUAL DA CAPACIDADE DE SUSTENTAÇÃO DE CARGA DAS DIVERSAS TÉCNICAS DE ENGENHARIA DE SUPERFÍCIE EM FUNÇÃO DA APLICAÇÃO (RAZÃO DE DESLIZAMENTO POR ROLAMENTO) <sup>(59)</sup> .....	54
FIGURA 26 - CÉLULA ELETROLÍTICA UTILIZADA NAS ELETRODEPOSIÇÕES DE NÍQUEL. ....	63
FIGURA 27 - APARATO DESENVOLVIDO PARA A ELETRODEPOSIÇÃO DE NÍQUEL. ....	64
FIGURA 28 - FORNO À VÁCUO UTILIZADO NOS TRATAMENTOS DE DIFUSÃO DE NÍQUEL. ....	65
FIGURA 29 - CONFIGURAÇÃO BLOCO NO DISCO PARA A OBTENÇÃO DO "LOAD BEARING CAPACITY" DOS MATERIAIS. ...	68
FIGURA 30 - EQUIPAMENTO AMSLER UTILIZADO NOS TESTES DE DESGASTE POR DESLIZAMENTO. ....	68
FIGURA 31 - DIMENSÕES DO BLOCO UTILIZADO NOS ENSAIOS DE DESGASTE. ....	69
FIGURA 32 - FORMA MAIS ADEQUADA DA CONFIGURAÇÃO BLOCO NO DISCO <sup>(118)</sup> .....	71
FIGURA 33 - ENSAIO DE DESGASTE ABRASIVO "BALL CRATERING". ....	73
FIGURA 34 - CONFIGURAÇÃO DO TESTE "BALL CRATERING". ....	73
FIGURA 35 - LIGA TIMETAL 550. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA. A MICROESTRUTURA É CONSTITUÍDA POR GRÃOS EQUIAXIAIS DE FASE ALFA PRIMÁRIA (PRETO) EM UMA MATRIZ DE BETA TRANSFORMADA (BRANCO). ATAQUE: REAGENTE KROLL MODIFICADO. ....	76
FIGURA 36 - LIGA TIMETAL 551. MICROSCOPIA ÓTICA. GRÃOS ALONGADOS DE FASE ALFA PRIMÁRIA (BRANCO) NA MATRIZ DE BETA TRANSFORMADA (PRETO). ATAQUE: REAGENTE KROLL MODIFICADO. AUMENTO: 500X .....	76



FIGURA 37 - LIGA TIMETAL 10-2-3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA. A MICROESTRUTURA É CONSTITUÍDA POR GRÃOS DE FASE ALFA PRIMÁRIA (PRETO) EM UMA MATRIZ DE FASE BETA (BRANCO). ATAQUE: REAGENTE KROLL MODIFICADO. AUMENTO: 1000X.....	77
FIGURA 38 - PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DA LIGA TIMETAL OU IMI 550. RADIAÇÃO: $\text{CuK}\alpha$ . PASSO ANGULAR: 0.05. TEMPO DE EXPOSIÇÃO POR CANAL: 3S.....	78
FIGURA 39 - PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DA LIGA TIMETAL OU IMI 551. RADIAÇÃO: $\text{CuK}\alpha$ . PASSO ANGULAR: 0.05. TEMPO DE EXPOSIÇÃO POR CANAL: 3S.....	78
FIGURA 40 - PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DA LIGA TIMETAL 10-2-3. RADIAÇÃO: $\text{CuK}\alpha$ . PASSO ANGULAR: 0.05. TEMPO DE EXPOSIÇÃO POR CANAL: 3S.....	79
FIGURA 41 - CORPO DE PROVA DA LIGA TIMETAL 10-2-3 TRATADO A 850°C POR 20H. ATAQUE: REAGENTE KROLL MODIFICADO.....	81
FIGURA 42 - CORPO DE PROVA DA LIGA BETA TIMETAL 10-2-3 TRATADO A 730°C POR 20H. ATAQUE: REAGENTE DE KROLL MODIFICADO.....	82
FIGURA 43 CORPO DE PROVA DA LIGA TIMETAL 551 TRATADO A 900°C POR 20H E SOLUBILIZADO A 970°C COM RESFRIAMENTO AO ÓLEO SOB AGITAÇÃO. ATAQUE: REAGENTE KROLL MODIFICADO. - .....	83
FIGURA 44 - CAMADA DE COMPOSTOS CONSTITUÍDA SOMENTE PELO INTERMETÁLICO $\text{Ti}_2\text{Ni}$ .....	85
FIGURA 45 - CAMADA DE COMPOSTOS CONSTITUÍDA PELOS INTERMETÁLICOS $\text{Ti}_2\text{Ni}$ E $\text{TiNi}$ .....	86
FIGURA 46 - CAMADA DE COMPOSTOS CONSTITUÍDA PELOS INTERMETÁLICOS $\text{Ti}_2\text{Ni}$ , $\text{TiNi}$ E $\text{TiNi}_3$ .....	86
FIGURA 47 - APARÊNCIA GERAL DA ZONA DE DIFUSÃO FORMADA PELO TRATAMENTO DE DIFUSÃO DE NÍQUEL.....	87
FIGURA 48 - IMPRESSÕES DE MICRODUREZA VICKERS NAS CAMADAS DE INTERMETÁLICOS. CARGA=100G.....	88
FIGURA 49 - PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO INTERMETÁLICO $\text{Ti}_2\text{Ni}$ . RADIAÇÃO: $\text{CuK}\alpha$ . PASSO ANGULAR: 0,05°. TEMPO DE EXPOSIÇÃO POR CANAL: 3S.....	89
FIGURA 50 - PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO INTERMETÁLICO $\text{TiNi}$ . RADIAÇÃO: $\text{CuK}\alpha$ . PASSO ANGULAR: 0,05°. TEMPO DE EXPOSIÇÃO POR CANAL: 3S.....	89
FIGURA 51 - PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO INTERMETÁLICO $\text{TiNi}_3$ . RADIAÇÃO: $\text{CuK}\alpha$ . PASSO ANGULAR: 0,05°. TEMPO DE EXPOSIÇÃO POR CANAL: 3S.....	90
FIGURA 52 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS POR GDS AO LONGO DA CAMADA DE COMPOSTOS E PARTE DA ZONA DE DIFUSÃO DA MICROESTRUTURA APRESENTADA NA FIGURA 46. ....	94
FIGURA 53 - "WEAR TRACKS" NO DISCO DE AÇO APÓS OS TESTES DE "LOAD BEARING CAPACITY" EM QUE OCORREU TOTAL FALHA DA CAMADA DE COMPOSTOS E EXPOSIÇÃO DO TITÂNIO.....	98
FIGURA 54 - RESULTADO DA ANÁLISE QUÍMICA QUALITATIVA VIA MICROSSONDA DAS ÁREAS EM QUE SE OBSERVA TRANSFERÊNCIA DE MATERIAL PARA O DISCO.....	98
FIGURA 55 - PERDA DE MASSA EM MILIGRAMAS DE CORPOS DE PROVA TRATADOS E NÃO TRATADOS EM DESGASTE POR DESLIZAMENTO. CARGA=10KG. NÃO LUBRIFICADO. VELOCIDADE=200RPM.....	100
FIGURA 56 - ÁREAS DE DESGASTE NO BLOCO OBSERVADAS APÓS OS ENSAIOS DE DESGASTE.....	101
FIGURA 57 - MESMO QUE A FIGURA ANTERIOR, MAS EM MAIOR MAGNIFICAÇÃO.....	101
FIGURA 58 - PERDA DE VOLUME VERSOS DISTÂNCIA PERCORRIDA PELA BOLA NOS ENSAIOS DE ABRASÃO "BALL CRATERING". ÂNGULO DE INCLINAÇÃO = 45°. VELOCIDADE DE ROTAÇÃO = 500RPM.....	106
FIGURA 59 - RESULTADOS DOS ENSAIOS DE EROSIÃO PARA AS TRÊS MICROESTRUTURAS, ISTO É, 1- $\text{TiNi}$ , 2- NÃO TRATADO E 3- ZONA DE DIFUSÃO.....	107
FIGURA 60 - CURVAS CARREGAMENTO VERSOS DESCARREGAMENTO EM NANOINDENTAÇÃO.....	108
FIGURA 61- CURVA DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA ANÓDICA PARA AS MICROESTRUTURAS ESTUDADAS EM 3,5% DE $\text{NaCl}$ .....	110
FIGURA 62 - CURVA DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA ANÓDICA PARA AS MICROESTRUTURAS ESTUDADAS EM 3500PPM DE $\text{NaCl}$ .....	111
FIGURA 63 - ZONA DE DIFUSÃO FORMADA A 850°C POR 20H E ESPESSURA DE NÍQUEL DE 2 $\mu\text{m}$ .....	113
FIGURA 64 - ZONA DE DIFUSÃO FORMADA A 850°C POR 40H E ESPESSURA DE NÍQUEL DE 4 $\mu\text{m}$ .....	113
FIGURA 65 - ZONA DE DIFUSÃO FORMADA A 900°C POR 20H E ESPESSURA DE NÍQUEL DE 5 $\mu\text{m}$ .....	114
FIGURA 66 - ZONA DE DIFUSÃO FORMADA A 900°C POR 40H E ESPESSURA DE NÍQUEL DE 10 $\mu\text{m}$ .....	114
FIGURA 67- VISTA DE TOPO DA MICROESTRUTURA APRESENTADA NA FIGURA 69.....	116
FIGURA 68 - PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X PARA A VISTA DE TOPO OBSERVADA NA FIGURA 70. RADIAÇÃO: $\text{CuK}\alpha$ . PASSO ANGULAR: 0.05°. TEMPO DE EXPOSIÇÃO POR CANAL: 3S.....	117
FIGURA 69 - MICROESTRUTURA SOLUBILIZADA DO CORPO DE PROVA QUE SOFREU DIFUSÃO DE NÍQUEL A TEMPERATURA DE 850°C POR 40H. ....	118
FIGURA 70 - MICROESTRUTURA SOLUBILIZADA DO CORPO DE PROVA QUE SOFREU DIFUSÃO DE NÍQUEL A TEMPERATURA DE 900°C POR 40H.....	119



FIGURA 71 - APARÊNCIA DA ZONA DE DIFUSÃO APÓS DIFUSÃO DE NÍQUEL A 900°C POR 40H, SOLUBILIZAÇÃO A 930°C E ENVELHECIMENTO A 500°C POR 24H.....	119
FIGURA 72 - PERFIS DE MICRODUREZA PARA TRATAMENTOS DE ENVELHECIMENTOS REALIZADOS A DIFERENTES TEMPOS.....	120
FIGURA 73 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NA ZONA DE DIFUSÃO (TRATAMENTO DÚPLEX)..	121
FIGURA 74 - PERFIS DE MICRODUREZA PARA DIFERENTES TRATAMENTOS DE DIFUSÃO (DÚPLEX) E TEMPOS DE ENVELHECIMENTO. 1-900°C/20H/Env.9h; 2-900°C/20H/Env.5h; 3-850°C/20H/Env.5h; 4-850°C/40H/Env.5h; 5-850°C/20H/Env.2.5h; 6-850°C/40H/Env.2.5h..	122
FIGURA 75 - PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X NO CORPO DE PROVA SOLUBILIZADO ( VISÃO DE TOPO DA FIGURA 71) E COM REMOÇÃO DE UMA PEQUENA QUANTIDADE DE MATERIAL POR LIXAMENTO.....	123
FIGURA 76 - PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X NO CORPO DE PROVA SOLUBILIZADO ( VISÃO DE TOPO DA FIGURA 71), COM REMOÇÃO DE UMA PEQUENA QUANTIDADE DE MATERIAL POR LIXAMENTO E ENVELHECIDO.....	124
FIGURA 77 - MICROESTRUTURA DA ZONA DE DIFUSÃO APÓS SOLUBILIZAÇÃO E ENVELHECIMENTO.....	125
FIGURA 78 - MAIOR MAGNIFICAÇÃO DA MICROESTRUTURA APRESENTADA NA FIGURA 80.....	125
FIGURA 79 - PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DA ZONA DE DIFUSÃO .....	126
FIGURA 80 - FINA PRECIPITAÇÃO NA ZONA DE DIFUSÃO.....	127
FIGURA 81 - PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS NA ÁREA APRESENTADA NA FIGURA 83.....	127
FIGURA 82 - O REVESTIMENTO TiN DEPOSITADO SOB O TITÂNIO NÃO TRATADO (COMO RECEBIDO).....	130
FIGURA 83 - O REVESTIMENTO DLC DEPOSITADO SOB O TITÂNIO NÃO TRATADO (COMO RECEBIDO).....	130
FIGURA 84 - ÓXIDO DE TITÂNIO FORMADO POR OXIDAÇÃO TÉRMICA SOBRE O TITÂNIO NÃO TRATADO. ....	131
FIGURA 85 - CURVAS CARREGAMENTO VERSOS PENETRAÇÃO DO INDENTADOR PARA OS REVESTIMENTOS TiN, DLC E PARA O TITÂNIO NÃO TRATADO. ....	132
FIGURA 86 - CURVA CARGA VERSUS FORÇA DE FRICÇÃO PARA A MICROESTRUTURA DÚPLEX COM O REVESTIMENTO TiN E PARA O TiN DEPOSITADO SOBRE O TITÂNIO NÃO TRATADO (SIMPLES TiN).....	133
FIGURA 87 - CURVA CARGA VERSUS FORÇA DE FRICÇÃO PARA A MICROESTRUTURA DÚPLEX COM O REVESTIMENTO DLC E PARA O DLC DEPOSITADO SOBRE O TITÂNIO NÃO TRATADO (SIMPLES DLC).....	134
FIGURA 88 - APLICAÇÃO DA PRIMEIRA DERIVADA À CURVA CARGA VERSUS FRICÇÃO DO TESTE DE RISCO DO REVESTIMENTO TiN.....	135
FIGURA 89 - APLICAÇÃO DA PRIMEIRA DERIVADA À CURVA CARGA VERSUS FRICÇÃO DO TESTE DE RISCO DO REVESTIMENTO DLC.....	135
FIGURA 90 - CURVAS CARGA VERSUS COEFICIENTE DE FRICÇÃO PARA A MICROESTRUTURAS DÚPLEX E SIMPLES COM O REVESTIMENTOS TiN.....	136
FIGURA 91 - CURVAS CARGA VERSUS COEFICIENTE DE FRICÇÃO PARA A MICROESTRUTURAS DÚPLEX E SIMPLES COM O REVESTIMENTOS DLC.....	137
FIGURA 92 - CURVAS CARGA VERSOS COEFICIENTE DE FRICÇÃO PARA A MICROESTRUTURAS SIMPLES E DÚPLEX COM A CAMADA DE ÓXIDO EXPANDIDA POR OXIDAÇÃO TÉRMICA.....	138
FIGURA 93 - PERFIS DE MICRODUREZA DAS MICROESTRUTURAS DÚPLEX.....	139
FIGURA 94 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA ANÓDICAS DAS MICROESTRUTURAS DÚPLEX E DO MATERIAL DE RECEBIMENTO.....	140

## LISTA DE SÍMBOLOS

$c, a$ .....	Parâmetros da célula unitária
$2a$ .....	Diâmetro do círculo de contato de Hertz
$w$ .....	Carga sobre uma única aspereza
$r$ .....	Raio da esfera pressionada sobre o plano no contato de Hertz
$E$ .....	Módulo elástico
$E_1$ e $E_2$ .....	Módulos de elasticidade do plano e da esfera
$\nu_1$ e $\nu_2$ .....	Coefficientes de Poisson do plano e da esfera
$A$ .....	Área total de contato
$W$ .....	Carregamento total
$\psi$ .....	Índice de plasticidade
$H$ .....	Dureza
$\sigma^*$ .....	Média quadrática da altura das asperezas
$r$ .....	Largura das asperezas
$\mu$ .....	Coefficiente de fricção
$F$ .....	Força de fricção
$s$ .....	Resistência ao cisalhamento das junções de asperezas
$F_{\text{ADESÃO}}$ .....	Componente adesiva da força de fricção total
$\lambda$ .....	Razão entre a espessura do filme de lubrificante e a média quadrática da altura das asperezas
$\sigma_{\text{MÁX}}$ .....	Tensão de tração máxima fora da área de contato
$p_{\text{média}}$ .....	Tensão normal sobre a área de contato
$B_2$ .....	Fase austenítica de estrutura cristalina cúbica de corpo centrado
$R$ .....	Fase romboédrica intermediária
$M_{19}$ .....	Fase martensítica monolítica
$A_f$ .....	Temperatura final de transformação austenítica
$A_s$ .....	Temperatura de início de transformação austenítica
$M_s$ .....	Temperatura de início de transformação martensítica
$M_f$ .....	Temperatura final de transformação martensítica
$T_d$ .....	Temperatura de deformação
$M_d$ .....	Máxima temperatura a qual a transformação martensítica pode ser induzida por tensão
$\alpha', \alpha'', \alpha'''$ .....	Diferentes martensitas formadas durante o tratamento térmico de ligas de titânio
$b$ .....	Raio do círculo de contato
$r$ .....	Raio do disco (counterface)
$q_0$ .....	Tensão normal de contato
$\tau_{\text{MÁX}}$ .....	Máxima tensão cisalhante
$z$ .....	Posição da máxima tensão cisalhante
$V$ .....	Perda de volume em desgaste erosivo



## 1 RESUMO

O objetivo deste trabalho é o de investigar a possibilidade de incrementar a resistência ao desgaste de ligas de titânio, principalmente em deslizamento e a altas tensões de contato, através da aplicação do tratamento de difusão de níquel, o qual envolve a eletrodeposição deste metal e subsequente difusão para dentro do substrato de titânio. As características superficiais do titânio e, assim a resposta tribológica, são alteradas devido a formação de compostos intermetálicos Ti-Ni, bem como espessas zonas de difusão.

A caracterização microestrutural foi realizada através da aplicação das técnicas de microscopia óptica, eletrônica de varredura e transmissão, difração de raios X, microsonda e GDS (glow discharge spectroscopy). Perfis de microdureza foram construídos para avaliar o nível de endurecimento da zona de difusão e a técnica de nanoindentação foi utilizada para obter os valores de dureza e módulo de elasticidade, bem como fornecer dados a respeito das características elásticas das diversas camadas formadas. Os ensaios de capacidade de sustentação de carga e desgaste por deslizamento, abrasão e erosão foram realizados para visualizar o desempenho das diferentes microestruturas em diversas condições tribológicas. Finalmente, uma avaliação preliminar da resistência à corrosão das diversas microestruturas foi realizada por medições do potencial de corrosão em circuito aberto e por polarização potenciodinâmica anódica.

Os resultados indicaram que a camada de compostos contendo o intermetálico TiNi na superfície é efetiva no incremento do comportamento tribológico do titânio para baixas a médias tensões de contato. De fato, em deslizamento e sobre carregamento de  $\sim 180\text{MPa}$ , observou-se um aumento de resistência ao desgaste de mais de 6000%. Nos outros modos de desgaste, as taxas de desgaste foram também muito inferiores quando comparadas ao material não tratado. Adicionalmente, observou-se que a zona de difusão mostra um grande potencial como primeiro passo de um tratamento dúplex. Justamente, as microestruturas dúplex, formadas pela combinação da zona de difusão de níquel com efetivas camadas anti-fricção, apresentaram resultados muito superiores quanto à capacidade de sustentação de carga se comparadas aos tratamentos singulares (somente a camada anti-fricção depositada sob o titânio).

Quando comparados ao material de como recebido e ensaiado em soluções de 3,5%NaCl, as camadas de compostos, formadas pelo tratamento de difusão de níquel, apresentaram comportamento eletroquímico inferior apresentando severa corrosão. Porém, nas microestruturas

dúplex, o revestimento TiN produziu resultados similares ao material de como recebido, enquanto que o DLC (Diamond like carbon) apresentou corrosão a partir de determinado potencial.



## 2 ABSTRACT

The aim of this work is to improve the wear resistance of titanium alloys, mainly in sliding and under high contact pressures, by the application of the nickel diffusion surface engineering process, which involves nickel electroplating and subsequent diffusion into titanium substrate. The surface properties of titanium and, hence the tribological response are changed due to formation of Ti-Ni intermetallic compounds as well as thick diffusion zone.

The microstructural characterisation was carried out by optical, scanning and transmission microscopy as well as X-ray diffraction, EDX and GDS (glow discharge spectroscopy). Microhardness profiles were built to evaluate the strengthening effect in the diffusion zone. Nanoindentation was used to obtain hardness and elastic modulus as well as elastic recovery and E/H ratio of the different compound layers and coatings. Load bearing capacity as well as sliding, abrasion and erosion wear tests were carried out to visualise the performance of the different microstructures in distinguished tribological conditions. Finally, a preliminary corrosion resistance evaluation was carried by means of open circuit potential and anodic polarisation.

The results indicated that the TiNi containing microstructure is effective in improving the tribological performance of the Timetal 550 titanium alloy under medium low contact pressure. In fact, in sliding, it was observed an improvement of the wear resistance superior to 6,000%. In the other wear modes, the wear rates were also significantly inferior when compared to untreated material. Additionally, it was found that the nickel diffusion zone has potential as first step in duplex treatments. In fact, the duplex microstructures formed by the combination of the nickel diffusion zone with the anti-friction coatings TiN and DLC (diamond like carbon) have showed a quite superior load bearing capacity if compared with the single microstructures (direct deposition on untreated titanium substrate).

Compared with the untreated material and in 3,5% NaCl solution, the microstructure containing TiNi on the surface shows inferior electrochemical behaviour. The TiN duplex microstructure shows a better behaviour if compared to the untreated material, while the DLC duplex microstructure instead exhibits severe corrosion for potentials above  $\sim 1V$ .

### 3 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o titânio e suas ligas têm alcançado grande aplicação em diversas áreas de engenharia devido as suas características únicas, tais como: alta razão resistência/peso, baixo módulo de elasticidade, excelente resistência à corrosão, biocompatibilidade entre outras. Contudo, limitações quanto ao emprego destas ligas em ambientes onde as propriedades de desgaste são importantes, tem restringido a sua utilização<sup>(1)</sup>.

Este pobre comportamento frente ao desgaste pode ser atribuído a diversos fatores, tais como: sua configuração eletrônica faz com que o metal seja muito reativo e apresente alto coeficiente de fricção (a banda de valência “d” do titânio é levemente preenchida fazendo com que o titânio esteja sempre pronto para reagir); a sua estrutura cristalina faz com que ocorra escorregamento multiplanar simultâneo (como acontece com os metais cúbicos) e, finalmente, devido a sua relativa baixa dureza que, em contato com outros materiais, leva ao desgaste abrasivo<sup>(2-6)</sup>.

Todas estas justificativas, quanto as pobres propriedades de desgaste do titânio e suas ligas, nos levam a concluir que o problema pode ser centrado nas propriedades de superfície, isto é, os esforços para superar estas deficiências devem ser concentrados em alterar de alguma forma as características superficiais do titânio.

Assim, a engenharia de superfície surge como uma ferramenta capaz de atingir tal objetivo. Entre as diversas possibilidades, a difusão de níquel é um tratamento que apresenta potencial para alterar o comportamento superficial do titânio suas ligas e, possivelmente, melhorar as suas propriedades tribológicas. O tratamento de difusão de níquel consiste em depositar uma camada deste elemento, camada esta que pode ter como origem algum tipo de processo de “sputtering” (bombardeamento iônico), eletrodeposição ou “electroless” (redução autocatalítica de sais de níquel). A seguir, o material é submetido ao tratamento de difusão propriamente dito, o qual é realizado em um forno a vácuo a alta temperatura e por longos períodos de tempo. Diversos intermetálicos Ti-Ni podem ser formados, isto é,  $Ti_2Ni$ ,  $TiNi$  e  $TiNi_3$ , bem como uma zona de difusão substitucional de níquel no titânio que pode atingir centenas de microns de profundidade.<sup>(3-5)</sup>

Um rota alternativa do tratamento de difusão de níquel é utilizar a zona de difusão como primeiro passo de tratamentos dúplex (tratamentos que envolvem duas etapas distintas, isto é, dois diferentes processos são empregados para que se atinja a microestrutura final desejada), de forma que esta garanta sustentação mecânica às camadas ou revestimentos anti-fricção.



Justamente, a deposição direta destes duros revestimentos sobre o titânio não tratado encontra limitações quanto à carga máxima suportável. A partir de um determinado carregamento, o “macio” titânio deforma-se plasticamente levando à flexão e fratura dos revestimentos anti-fricção.

A caracterização microestrutural em microscópio ótico, eletrônico de varredura e transmissão, bem como difração de raios X, microsonda e GDS (glow discharge spectroscopy), foi realizada para visualização e identificação das diferentes microestruturas desenvolvidas pelo tratamento de difusão de níquel. Perfis de microdureza foram construídos para avaliar o grau de endurecimento da zona de difusão e a técnica de nanoindentação foi utilizada para fornecer os valores de dureza e módulo de elasticidade, bem como indicações a respeito das características elásticas das diversas camadas formadas. O tratamento térmico de solubilização e envelhecimento foi empregado para promover o aumento de resistência (aumento de dureza) da zona de difusão, de forma que essa garantisse sustentação mecânica à camada de compostos e aos revestimentos anti-fricção (tratamentos dúplex), quando altas tensões de contato fossem aplicadas. Adicionalmente, o tratamento térmico é empregado para recuperar as propriedades mecânicas originais, deterioradas por longos períodos de tempo a alta temperatura empregados nos tratamentos de difusão. Ensaio de desgaste por deslizamento, abrasão e erosão foram realizados para caracterizar o comportamento tribológico das diversas microestruturas. Testes de capacidade de sustentação de carga foram conduzidos para investigar o potencial da zona de difusão de níquel como o primeiro passo de um tratamento dúplex. Finalmente, o comportamento eletroquímico das diversas microestruturas, em soluções de NaCl, foi avaliado por medidas do potencial de corrosão em circuito aberto, bem como por polarização potenciodinâmica anódica.

## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 O TITÂNIO E SUAS LIGAS

O titânio e suas ligas têm encontrado vasta aplicação devido as suas características únicas, tais como, alta razão resistência/peso, baixo módulo de elasticidade, excelente resistência à corrosão, biocompatibilidade etc. Além disso, o titânio apresenta alto ponto de fusão, fazendo com que este metal seja útil para aplicações onde a resistência a fluência seja necessária<sup>(7)</sup>.

Uma importante transformação alotrópica de hexagonal de empacotamento fechado (Ti- $\alpha$ ) para cúbico de corpo centrado (Ti- $\beta$ ) ocorre na temperatura em torno de 882°C (temperatura beta-transus do titânio não ligado). A adição de alguns elementos (oxigênio, nitrogênio, alumínio, e estanho) aumentam esta temperatura, fazendo com que seja maior o intervalo de estabilidade da fase- $\alpha$  (elementos formadores ou estabilizadores da fase- $\alpha$ ). Outros elementos (vanádio, molibdênio, cromo, cobre e níquel) baixam a temperatura beta-transus (elementos estabilizadores da fase- $\beta$ ). Assim, de acordo com o tipo e quantidade de elementos de liga, as ligas de titânio podem ser, de uma forma simplificada, classificadas em ligas alfa, alfa+beta e ligas beta<sup>(7)</sup>.

#### 4.1.1 AS LIGAS ALFA

Comparadas com o titânio comercialmente puro (CP), as ligas alfa contém uma certa quantidade de elementos de liga que são adicionados para melhorar as suas propriedades mecânicas. Contudo, a resposta ao tratamento térmico destas ligas é muito pequena, sendo que estas são, principalmente, utilizadas em ambientes onde alta resistência à corrosão e um pequeno nível de resistência mecânica seja necessário<sup>(7)</sup>.

#### 4.1.2 AS LIGAS ALFA+BETA

Estas ligas contém um ou mais elementos formadores da fase- $\alpha$ , bem como da fase- $\beta$ , de forma que estas duas fases possam coexistir à temperatura ambiente. Ao contrário das ligas alfa, as ligas alfa+beta apresentam uma ótima resposta ao tratamento térmico. Com a intenção de alcançar o melhor conjunto de propriedades de resistência, ductilidade e tenacidade, estas ligas devem ser tratadas em uma alta temperatura dentro do campo bifásico (abaixo de beta-transus), rapidamente resfriadas (“quenching”) e envelhecidas<sup>(8)</sup>.



#### 4.1.3 AS LIGAS BETA

A adição de quantidade suficiente de elementos estabilizadores da fase- $\beta$  pode promover a completa estabilização desta fase à temperatura ambiente (estrutura monofásica). A resposta ao ciclo térmico das ligas beta é elevada e a grande quantidade de soluto em solução faz com seja possível o incremento das propriedades mecânicas em componentes de seções espessas<sup>(9)</sup>.

O mecanismo de endurecimento das ligas alfa+beta e beta ocorre através da decomposição, durante o envelhecimento, de fases retidas pelo rápido resfriamento da temperatura de solubilização.

#### 4.2 AS CARACTERÍSTICAS TRIBOLÓGICAS DO TITÂNIO E SUAS LIGAS

Ainda que o titânio e suas ligas apresentem um conjunto interessante e atrativo de propriedades, é notório o pobre comportamento tribológico destes materiais. Este pobre desempenho frente ao desgaste deve-se, entre outros fatores, a sua configuração eletrônica que faz com que o material apresente grande reatividade superficial e alto coeficiente de fricção, tornando-o susceptível ao desgaste por deslizamento (adesivo); a sua estrutura cristalina que apresenta a razão c/a (medidas da célula unitária) menor do que o valor ideal, de forma que outros sistemas de escorregamento além do basal possam ser acionados, fazendo com que o material apresente comportamento tribológico inferior quando comparado aos outros metais hexagonais; as suas relativas baixas tensões de tração e cisalhamento (titânio não ligado), que fazem com que nas junções de contato com outros materiais, ocorra a fratura e transferência preferencial do titânio para a superfície oposta (formação de soldas frias); a sua relativa baixa dureza, que no contato com materiais mais duros leva a um severo desgaste abrasivo<sup>(10,11)</sup>.

Essa grande reatividade superficial do titânio ocorre porque a sua banda “d” é levemente preenchida, fazendo com que este metal seja bastante susceptível à formação de ligações químicas com outros materiais (acredita-se que fortes ligações químicas sejam formadas, ligações estas que podem superar as próprias forças coesivas dentro do reticulado do titânio). Além disso, quanto maior a reatividade superficial, maior é o coeficiente de fricção<sup>(5)</sup>.

O titânio apresenta uma estrutura hexagonal de empacotamento fechado, em que a razão c/a de 1,587 é menor do que o valor ideal de 1,633 encontrado em outros metais hexagonais. Este efeito faz com que outros sistemas de escorregamento, além do basal (primário), possam ser acionados, fazendo com que o titânio apresente relativas baixas tensões de escoamento e cisalhamento, bem como alto coeficiente de fricção<sup>(5)</sup>.

Os dois efeitos acima combinados, fazem com que o titânio, quando em deslizamento contra outros materiais, forme juntas ou junções (soldas frias) fortes o suficiente para causar a sua ruptura e transferência grosseira de titânio para a superfície oposta de contato.

O titânio apresenta um filme de óxido na superfície que se forma, espontaneamente, ao ar ou em meios aquosos, mesmo que apenas traços de oxigênio estejam presentes<sup>(12)</sup>. Quando um baixo carregamento é aplicado, o filme de óxido evita o contato entre o titânio e a superfície oposta. Como resultado, um baixo coeficiente de fricção é desenvolvido e um baixo nível de desgaste é observado. Contudo, quando médio a altos carregamentos são aplicados, este filme de óxido é quebrado e a superfície do titânio é exposta. Nesta situação o desgaste se desenvolve como resultado da alta reatividade do titânio (desgaste adesivo), bem como devido as suas baixas tensões de escoamento e cisalhamento.

A adição de elementos de liga pode modificar várias propriedades físicas e mecânicas do titânio, incluindo-se a resistência ao desgaste. Contudo, as ligas de titânio, desenvolvidas até então ainda apresentam limitações significativas em relação ao comportamento tribológico.

### **4.3 O DESGASTE E SEUS MECANISMOS**

O desgaste pode ser definido como a remoção de material da superfície de um corpo, usualmente, depois do acúmulo de danos superficiais resultantes da interação entre superfícies ou entre superfícies e partículas<sup>(13,14)</sup>.

Antes de entrar no estudo do desgaste e seus mecanismos propriamente dito, é interessante explorar os fenômenos de contato entre superfícies e a fricção.

#### **4.3.1 O CONTATO ENTRE SUPERFÍCIES**

Quando ocorre o contato entre duas superfícies, este só ocorrerá de fato em pontos ou asperezas das superfícies, isto é, a área de contato real é muito menor do que a área de contato aparente. Assim estas asperezas são as responsáveis pelo suporte do carregamento aplicado e pelas forças de fricção geradas. A forma pela qual ocorre a interação entre as asperezas das duas superfícies opostas, sob carregamento variado, e as condições de operação, irão ditar as características de fricção e desgaste do contato estabelecido<sup>(13)</sup>.

##### **4.3.1.1 A deformação de uma única aspereza**

A fim de simplificar as situações reais, em que duas superfícies rugosas entram em contato, estuda-se o contato entre uma única aspereza ideal (formato esférico e perfeitamente lisa) e um

plano. Uma outra simplificação é feita quando se estabelece que a situação é estática, isto é, não existirão forças tangenciais devido ao movimento de uma superfície em relação a outra. Estas simplificações e as equações formuladas caracterizam o contato Hertziano<sup>(13)</sup>.

Quando uma esfera de um material elástico é pressionada contra um plano (figura 1) sob um carregamento normal “w”, o contato será estabelecido sob um círculo de raio “a”, definido pela equação de Hertz:

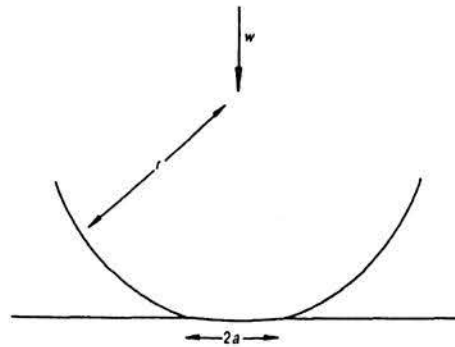


Figura 1 - Contato elástico Hertziano<sup>(13)</sup>.

$$a = \left( \frac{3wr}{4E} \right)^{1/3} \quad \text{Equação 1}$$

Onde “r” é o raio da esfera e “E” é o módulo elástico, o qual depende do módulo de elasticidade (módulo de Young) “E<sub>1</sub>” e “E<sub>2</sub>” e dos coeficientes de Poisson  $\nu_1$  e  $\nu_2$ , dos materiais da esfera e do plano, da seguinte forma:

$$\frac{1}{E} = \frac{(1-\nu_1^2)}{E_1} + \frac{(1-\nu_2^2)}{E_2} \quad \text{Equação 2}$$

A área de contato entre a esfera e o plano,  $\pi a^2$ , é dada por:

$$\pi a^2 \approx 0.83\pi \left( \frac{wr}{E} \right)^{2/3} \quad \text{Equação 3}$$

A tensão normal não é uniforme ao longo da área de contato, mas apresenta um máximo no centro e cai a zero nas extremidades (Figura 2), sendo que a sua intensidade é calculada em função da configuração estudada.



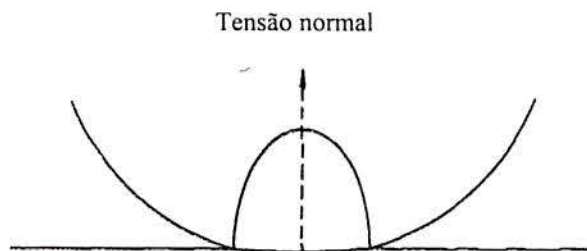


Figura 2 - Distribuição da tensão normal ao longo da área de contato Hertziano<sup>(13)</sup>.

Quando o carregamento normal entre a esfera e o plano é aumentado, um ou outro dos componentes em contato podem entrar em deformação plástica. Esta situação pode ser simplificada considerando-se que a esfera é rígida e que o escoamento plástico ocorre somente no plano. As análises de Hertz do campo de tensões, desenvolvidas devido à penetração de um indentador esférico em uma superfície plana, indicam que a máxima tensão de cisalhamento, abaixo do indentador, ocorre a uma profundidade de, aproximadamente,  $0,47a$ , onde “a” é o raio do círculo de contato (onde o cálculo da intensidade da tensão de cisalhamento obedece a um determinado procedimento que será posteriormente discutido). Assim, a deformação plástica iniciará neste ponto de máxima tensão cisalhante e, a medida que o carregamento é incrementado, o volume de escoamento plástico aumenta até, eventualmente, atingir a superfície. A Figura 3 apresenta a distribuição de tensões máximas cisalhantes subsuperficiais definidas pelo contato Hertziano.

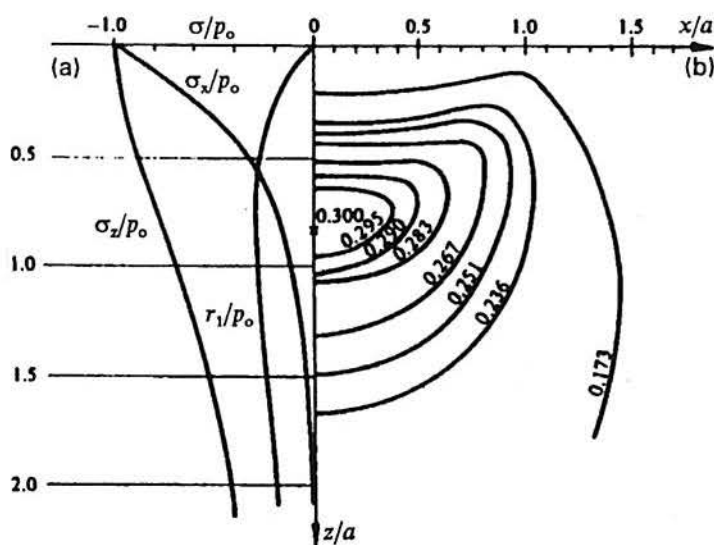


Figura 3 – Distribuição de tensões cisalhantes máximas subsuperficiais definidas pelo contato de Hertz<sup>(15)</sup>.



#### 4.3.1.2 A teoria simplificada do contato múltiplo de asperezas

Considerando que o contato se estabeleça entre uma superfície rugosa (múltiplas asperezas de formato esférico e raio e altura constantes e que cada aspereza deforma-se independentemente uma das outras) e um plano perfeitamente liso, pode-se, imediatamente, aplicar os conceitos da seção anterior.

Cada aspereza suportará a mesma fração da carga normal total e cada uma contribuirá com a mesma área para a área real total de contato “A”. Assim, pode-se assumir que esta área será relacionada com o carregamento total “W” da mesma forma que cada área individual de contato para cada aspereza ( $\pi a^2$ ) é relacionada com a carga sob cada aspereza “w”.

Contudo, as superfícies reais não são compostas por asperezas uniformes de raio e altura únicos, mas apresentam uma distribuição estatística da morfologia das asperezas.

Considerando uma distribuição estatística normal da altura das asperezas (normalmente, considera-se a altura da aspereza como o fator mais importante na morfologia), assume-se que a área real de contato não é mais exatamente proporcional à carga aplicada. Assim, outros fatores devem ser considerados, que levem em consideração algumas propriedades dos materiais envolvidos. A proporção de asperezas, nas quais o escoamento plástico ocorre, depende do *índice de plasticidade* ( $\psi$ ), definido por:

$$\psi = \frac{E}{H} \left( \frac{\sigma^*}{r} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 4}$$

Onde “E” é definido pela equação 2, H é a dureza da superfície e  $\sigma^*$  é o desvio padrão da distribuição das alturas das asperezas. A quantidade  $(\sigma^*/r)^{1/2}$  é, aproximadamente, igual a média das inclinações das asperezas (r é igual a largura das asperezas. Tanto  $\sigma^*$  quanto r descrevem a morfologia das asperezas).

A princípio, a proporção de asperezas em contato plástico é determinada pelos valores da tensão normal e do índice de plasticidade, mas na prática este último domina o comportamento. Para valores de  $\psi$  menores do que 0,6, o escoamento plástico das asperezas só ocorreria a altíssimas pressões de contato, enquanto que para valores maiores do que 1, as asperezas se deformariam, plasticamente, mesmo para carregamentos muito leves. Para superfícies metálicas, produzidas por processos usuais de engenharia,  $\psi$  cai na faixa de 0,1 a 100 e, como pode ser visto na figura 4, somente para superfícies muito bem polidas as asperezas permanecem em contato

elástico. Para cerâmicas e polímeros, contudo, o contato elástico é muito mais provável de ocorrer do que o plástico, uma vez que o valor  $E/H$  é, tipicamente, um décimo do valor encontrado para metais, levando a redução proporcional do valor do índice de plasticidade.

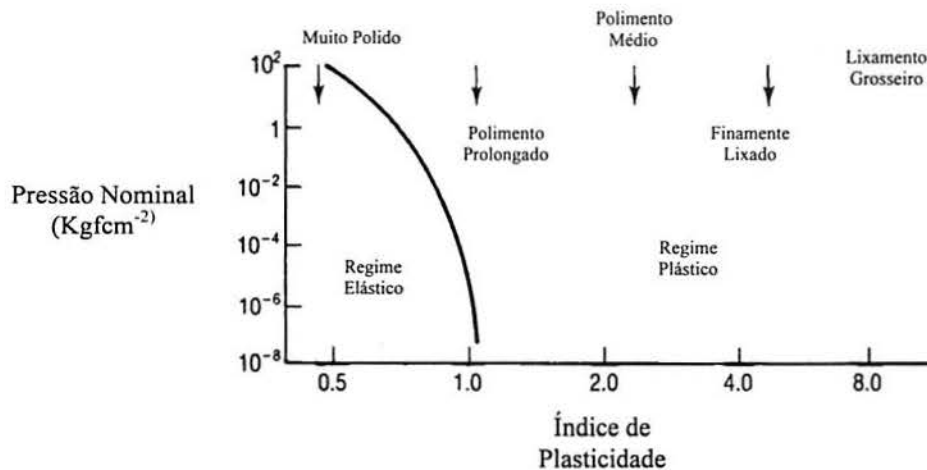


Figura 4 – Índice de plasticidade versus tensão de contato em função do grau de acabamento superficial<sup>(13)</sup>.

As teorias de contato entre superfícies rugosas e observações experimentais sugerem que, para muitos casos práticos de contatos entre metais, a maior parte do contato entre as asperezas será plástico. A carga suportada por cada aspereza é diretamente proporcional a sua área de contato e a área real total de contato para toda a superfície será proporcional a carga normal, sendo menos dependente de uma detalhada distribuição estatística de alturas das asperezas (acabamento superficial).

Para materiais cerâmicos e polímeros, que apresentam baixos valores da razão  $E/H$ , o contato é muito mais provável de ser elástico, de forma que a tendência do material a entrar em escoamento plástico ou não, depende muito mais de certas propriedades como módulo de elasticidade, dureza e rugosidade do que propriamente da carga aplicada.

Na Figura 4 nota-se que o acabamento superficial pode ditar a condição do contato, isto é, para superfícies bastante lisas é muito mais provável que um contato elástico se estabeleça.

Quando se considera que a máxima tensão de cisalhamento se localiza em um ponto, abaixo do indentador, de  $0,47a$ , onde “a” é o raio do círculo de contato estabelecido, leva-se em consideração a condição ideal de contato Hertziano. Contudo, em situações reais, este ponto de máxima tensão de cisalhamento se deslocará em função da rugosidade superficial, ou melhor, em função da fricção gerada (coeficiente de fricção)<sup>(15)</sup>. Quanto maior é a fricção, mais próxima da



superfície se localizará o ponto de máxima tensão cisalhante (Figura 5). Além disso, observa-se que ocorre o deslocamento das curvas para a direção do movimento (direita), o que acontece também devido à ação da força friccional.

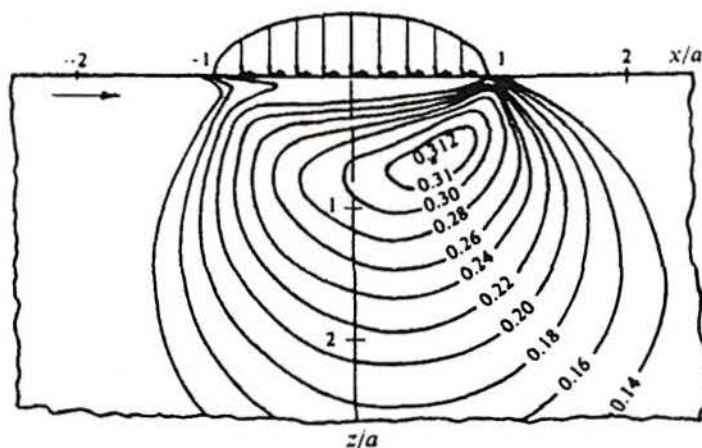


Figura 5 - Distribuição de máximas tensões de cisalhamento subsuperficiais para o caso da presença de fricção<sup>(15)</sup>.

Assim, com o deslocamento das curvas de máxima tensão cisalhante em direção à superfície, toda as tensões desenvolvidas pelo carregamento normal e força friccional serão impostas na superfície do material levando a um desgaste severo.

Deve-se esclarecer que a rugosidade superficial é diferente do coeficiente de fricção. Se for considerado um mesmo material e mesmas condições de ensaio, o coeficiente de fricção é proporcional à rugosidade superficial. Contudo, se dois materiais diferentes forem comparados, o coeficiente de fricção depende, principalmente, das características superficiais de cada material considerado.

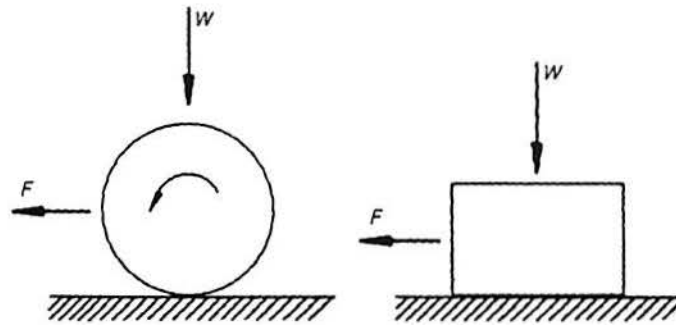
Para o caso do titânio, por exemplo, sabe-se que, devido a alta reatividade superficial, quando em contato com outros metais e sob uma pressão de contato, uma alta fricção é desenvolvida, levando a desgaste severo do material, de uma forma, praticamente, independente do grau de acabamento superficial.

#### 4.3.2 A FRICÇÃO

A fricção pode ser definida como a resistência encontrada por um corpo que experimenta movimento em relação a outro corpo (Figura 6). O coeficiente de fricção ou " $\mu$ " mede a magnitude da força de fricção ( $F$ ) desenvolvida entre duas superfícies em contato, sob um determinado carregamento ( $W$ ) e em movimento relativo<sup>(16,17)</sup>. O coeficiente de fricção pode ser

estimado pela seguinte fórmula:

$$\mu = F / W \quad \text{Equação 5}$$



**Figura 6 - Desenvolvimento de fricção quando um corpo experimenta movimento em relação a outro corpo<sup>(13)</sup>.**

O coeficiente de fricção pode variar desde 0,001 (levíssimo carregamento em rolamento) a 10 (metais limpos deslizando sobre eles mesmos no vácuo). Contudo, para a maioria dos materiais em deslizamento ao ar, este coeficiente pode variar de 0,1 a 1.

Sob condições pré-estabelecidas e fixas de deslizamento, as leis de fricção podem ser enumeradas como segue<sup>(18)</sup>.

- (i) A força de fricção é proporcional ao carregamento normal (equação 5).
- (ii) A força de fricção é independente da área aparente de contato.
- (iii) A força de fricção é independente da velocidade de deslizamento.

De acordo com a primeira lei, a força de fricção é proporcional à carga aplicada, mas o coeficiente de fricção é independente do carregamento normal.

Contudo, de acordo com a segunda lei de fricção, tanto a fricção desenvolvida como o “ $\mu$ ” são independentes da área de contato aparente. Justamente, o contato “real” que se estabelece entre duas superfícies só ocorre em pontos ou asperezas das superfícies, de forma que esta área real de contato é (ou poderá ser) apenas uma fração da área de contato nominal ou aparente. É este contato entre as asperezas que irá determinar as características da fricção desenvolvida.

A terceira lei de fricção afirma que a força de fricção é independente da velocidade de deslizamento. Justamente, no início do movimento, obtém-se um valor do coeficiente de fricção ( $\mu$  estático) que é maior do que o valor que se estabelece e permanece constante após um

determinado tempo de deslizamento ( $\mu$  dinâmico).

De acordo com o modelo de Bouden e Tabor, citado por Hutchings<sup>(13)</sup>, a força de fricção total é composta por duas componentes, isto é, pela força de deformação, necessária para causar a penetração das asperezas da superfície mais dura na mais macia e pela força de adesão desenvolvida nas áreas reais de contato entre as duas superfícies (formação de “junções” de asperezas).

Considera-se que, principalmente para o caso do titânio, a componente da adesão seja mais importante. O que ocorre é que, se as duas superfícies em contato estiverem livres de óxidos, gases adsorvidos ou contaminantes e sob um carregamento externo, um contato íntimo pode se desenvolver, de forma que as forças de adesão podem ser mais fortes do que as forças coesivas do material de menor resistência, levando a uma considerável transferência de material da superfície mais fraca para a mais resistente<sup>(19)</sup>.

Um tratamento matemático para estimar a magnitude da força de fricção total, resulta na obtenção de valores bem menores do que aqueles observados na prática. Assim, assume-se que outros efeitos devem estar agindo no sistema. Dois efeitos, principalmente, podem ser apresentados, isto é, o efeito do encruamento e do “crescimento de junção”. Considerando que a área total de contato “A” como sendo a soma das áreas das seções transversais de todas as junções de asperezas e assumindo-se que todas estas junções formadas tem a mesma resistência ao cisalhamento “s”, então a força de fricção devido à adesão é dada por:

$$F_{ADESÃO} = A \times s \quad \text{Equação 6}$$

Com o encruamento dos materiais durante o processo de desgaste, formam-se junções de asperezas com maior tensão de cisalhamento, causando aumento da componente da força friccional total relativa à adesão (equação 6). Contudo, ainda que o encruamento possa ter uma importante influência sobre a adesão, considera-se que o crescimento da junção seja mais relevante. Este fenômeno será explorado no item que segue.

#### 4.3.2.1 A fricção dos metais

Para situações encontradas na prática, a maior parte do contato que ocorre entre metais é um contato que envolve deformação plástica ou simplesmente denominado de contato plástico. Assim, a combinação do carregamento externo e a força de fricção gerada pelo movimento relativo das duas superfícies leva ao aumento da área de contato plástico “A” ou “crescimento da



junção”. Este efeito, com base na equação 6, causa aumento da componente friccional devido à adesão<sup>(20)</sup>.

Os comentários acima dizem respeito a superfícies livres de filmes ou em deslizamento em vácuo. Para estas situações, uma forte adesão é gerada e um grande desgaste é observado<sup>(21)</sup>. Com pequena quantidade ou ausência de contaminantes ou filmes superficiais, o crescimento da junção só é limitado pela ductilidade do material<sup>(22)</sup>. Contudo, em situações normais de operação, os óxidos, gases adsorvidos e contaminantes em geral fazem com que ocorra a diminuição da força de fricção total desenvolvida. Estes filmes que se localizam entre as junções de asperezas reduzem a resistência ao cisalhamento “s” (ver equação 6) destas junções, de forma que a componente friccional por adesão é diminuída (ver equação 6). A presença destes filmes superficiais também limita o crescimento da junção. Estes efeitos resultantes da presença de filmes superficiais justificam a utilização de lubrificantes.

Pode-se citar o ouro que exhibe um alto valor do coeficiente de fricção. Este metal não forma óxidos e ainda que gases adsorvidos possam estar presentes, as junções de asperezas tendem a ser fortes. O ouro também é dúctil, fazendo com que ocorra um considerável crescimento de junção. Ambos os fatores contribuem para a alta fricção observada quando o ouro desliza sobre ele mesmo.

Todos os outros metais apresentam um certo grau de oxidação, formando filmes de óxidos da ordem de 1 a 10nm de espessura. Estes filmes são de extrema importância no comportamento em fricção, visto que a fricção entre óxidos ou entre óxidos e superfícies metálicas nuas é quase sempre menor do que a fricção entre duas superfícies metálicas. Na Figura 7 é mostrado o efeito do oxigênio na fricção em deslizamento de ferro puro sobre ele mesmo. Em vácuo, é alto o coeficiente de fricção e um severo desgaste é observado. Com o aumento da pressão parcial de oxigênio, ocorre a queda do coeficiente de fricção até se estabilizar à pressão atmosférica.

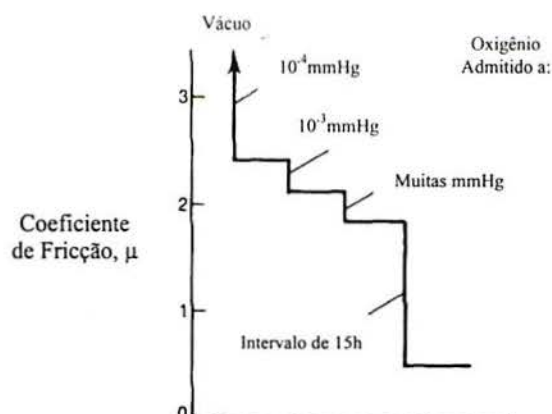


Figura 7 - Efeito da pressão de oxigênio no coeficiente de fricção desenvolvido no ferro puro<sup>(13)</sup>.

Contudo, o efeito da presença de um filme de óxido na fricção desenvolvida pode ser radicalmente alterado se ocorrer a penetração ou ruptura desta camada de óxido. A Figura 8 ilustra este efeito para o caso do cobre. Para baixos carregamentos normais, o filme de óxido, efetivamente, separa as duas superfícies, prevenindo ou reduzindo o contato metálico. Nesta situação a resistência elétrica da interface é alta e é baixo o coeficiente de fricção em deslizamento (a medida da resistência elétrica da interface das superfícies em contato é uma outra forma para avaliar a fricção. Alta resistência elétrica indica o contato entre óxidos ou entre óxidos e superfícies metálicas). Quando a carga normal é aumentada, a transição ocorre para um alto valor de " $\mu$ ", a resistência elétrica cai acentuadamente (contato metálico) e um severo desgaste é observado.

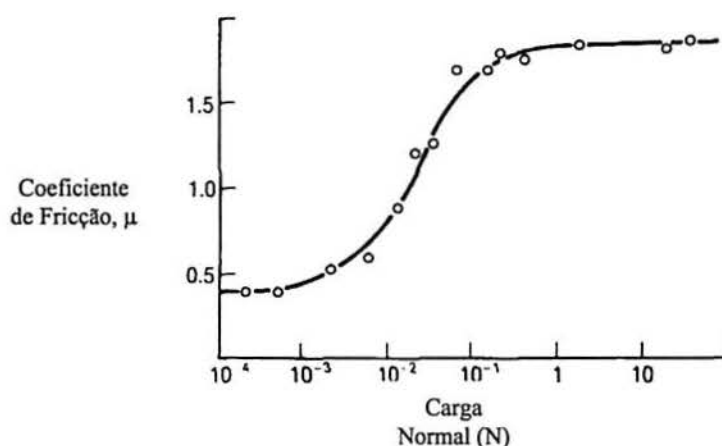


Figura 8 - Efeito da presença de um filme de óxido na fricção desenvolvida no cobre em função da carga aplicada<sup>(13)</sup>.

Para metais muito macios e dúcteis, tais como o estanho e o índio, o contato metálico ocorre mesmo para muito baixos carregamentos, de forma que o coeficiente de fricção é alto e não



muda, marcadamente, com o aumento da carga. Nesta situação, ainda que existam filmes de óxidos na superfície, estes são penetrados facilmente, uma vez que o substrato “macio” não oferece resistência mecânica (suporte à camada de óxido).

Assim, pode-se dizer que a fricção de metais puros em deslizamento entre si ao ar, com superfícies não lubrificadas, é frequentemente determinada pela presença de óxidos na superfície. Se o filme de óxido não é penetrado durante o deslizamento, o efeito ou prejuízo à superfície é pequeno e o próprio óxido determina o coeficiente de fricção. Quando ocorre a ruptura do filme de óxido, uma alta fricção é desenvolvida e severo será o desgaste.

A presença de filmes de óxidos também é importante na fricção de metais dissimilares ou ligas. Geralmente o coeficiente de fricção para uma liga metálica tende a ser menor do que aquele desenvolvido para os metais puros<sup>(13,23)</sup>. Contudo, algumas vezes, podem-se observar efeitos adversos de constituintes minoritários no comportamento em fricção da liga. Por exemplo, o alumínio em aços tende a segregar (ou difundir) para a superfície e, em vácuo, tende a aumentar o coeficiente de fricção. A oxidação da superfície, contudo, promove a formação de óxido de alumínio, o qual reduz a fricção. Um outro exemplo é o ferro fundido cinzento, que por apresentar carbono na forma de grafite reduz a fricção quando em deslizamento contra ele mesmo ou contra outros materiais.

Quando a temperatura do metal em deslizamento é aumentada, vários efeitos podem ocorrer, tais como mudanças nas propriedades mecânicas, aumento da taxa de oxidação e possibilidade de transformações de fases. Todos estes fatores influenciarão no comportamento da fricção<sup>(24,25)</sup>.

A Figura 9 apresenta medidas de “ $\mu$ ” realizadas em ultra alto vácuo (eliminação do efeito de filmes superficiais) para metais de três estruturas cristalinas deslizando sobre eles mesmos em função da temperatura. Fica evidente o efeito da temperatura no comportamento em deformação plástica e a conseqüente influência sobre a fricção. Para ambos os grupos de metais cúbicos de face centrada e cúbico de corpo centrado ocorrem transições na fricção. Nos metais cúbicos de face centrada, estas transições estão associadas a marcante mudança na taxa de encruamento (a qual é maior em baixas temperaturas), enquanto que para os metais cúbicos de corpo centrado as transições coincidem com a transição dútil/frágil.

Os metais hexagonais de empacotamento fechado não apresentam mudanças no comportamento em fricção com a temperatura (para esta faixa de temperatura avaliada), visto que as suas propriedades não são alteradas significativamente. Contudo, existe uma clara correlação entre a ductilidade de metais individuais e os seus valores de  $\mu$ . O titânio e o zircônio, por



exemplo, por serem muito dúcteis, apresentam maior fricção do que o berílio e o cobalto que apresentam baixa ductilidade devido ao limitado número de sistemas de escorregamento operantes a baixas temperaturas. Em geral, quanto mais dúctil é o material maior será a fricção desenvolvida<sup>(13,26)</sup>.

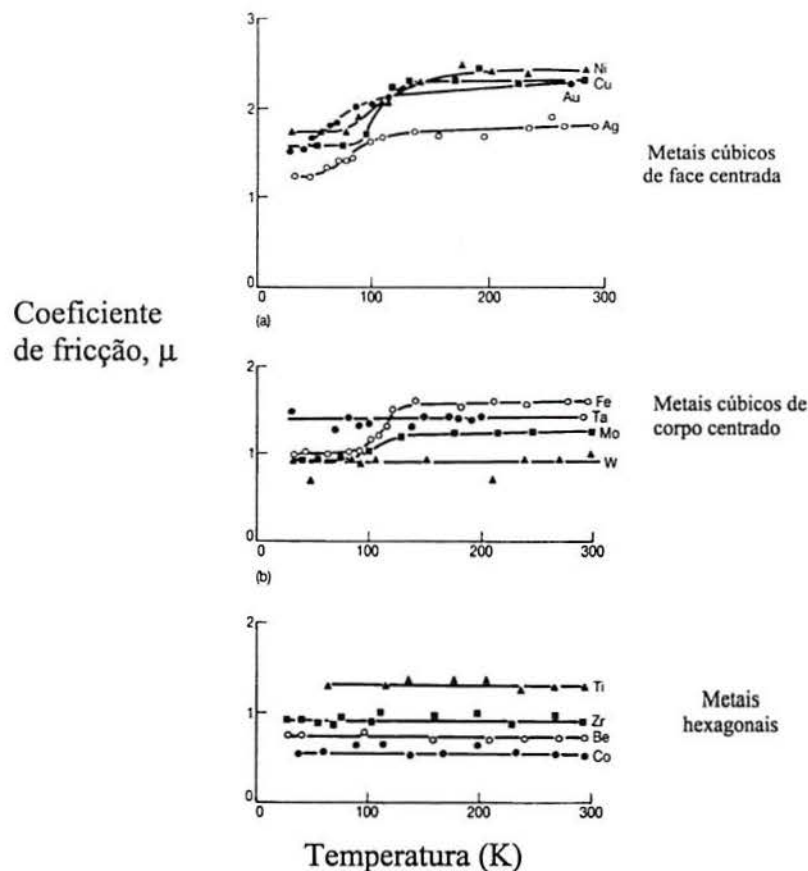


Figura 9- Efeito da temperatura sobre a fricção de três grupos de estruturas cristalinas<sup>(13)</sup>.

Quando metais são aquecidos ao ar, a taxa de oxidação aumentará, de forma que a espessura e, possivelmente, a natureza dos óxidos formados também será alterada. A figura 10 ilustra esta situação, apresentando o efeito da temperatura no deslizamento de um aço inoxidável austenítico contra o níquel puro. Com o aumento da temperatura, o aumento de ductilidade dos dois metais leva a um aumento estável do coeficiente de fricção até que a 750°C, quando então um filme espesso de óxido de níquel é formado sobre o níquel e a fricção cai rapidamente. No resfriamento o óxido continua separando as asperezas superficiais e uma baixa fricção é mantida.

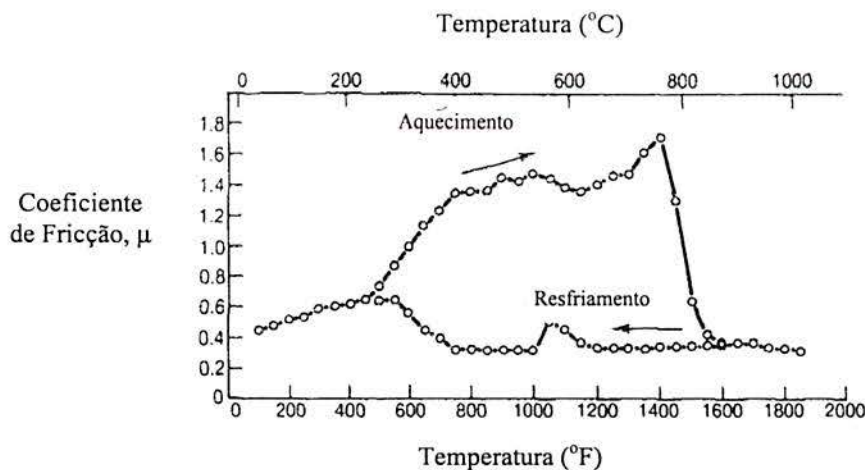


Figura 10 - Efeito da temperatura sob a fricção de um aço inoxidável austenítico deslizando sob níquel puro<sup>(13)</sup>.

Transformações de fase e a conseqüente influência nas propriedades mecânicas dos materiais podem resultar em grandes mudanças na fricção. Talvez o efeito mais evidente seja o efeito da fusão do material. Quando o material se aproxima do seu ponto de fusão, ocorre aumento de ductilidade e adesão nos pontos de contato (asperezas), levando a um pronunciado aumento da fricção. Quando uma das superfícies em deslizamento funde, contudo, a força de fricção cai para um valor determinado pelas forças de viscosidade na camada líquida. Este feito é observado em deslizamento de metais a alta velocidade e também no deslizamento de um esqui sobre gelo ou neve. Em ambos os casos, o calor de fricção aumenta a temperatura na interface até o ponto de fusão e o deslizamento ocorre sob condições de efetiva lubrificação hidrodinâmica (as superfícies em deslizamento são separadas por um filme relativamente fino de lubrificante fluído e a carga normal é suportada pela pressão dentro deste filme, a qual é gerada hidrodinamicamente)<sup>(114)</sup>.

Transformações de estado sólido também influenciam na fricção. Na Figura 11 é apresentada a variação da fricção do cobalto com a temperatura. O cobalto exibe uma transformação a 417°C de uma estrutura hexagonal de empacotamento fechado de limitada ductilidade para cúbica de face centrada, a qual é inteiramente dúctil. Com o aumento de temperatura local pela fricção, observa-se a alteração do coeficiente de fricção<sup>(114)</sup>.

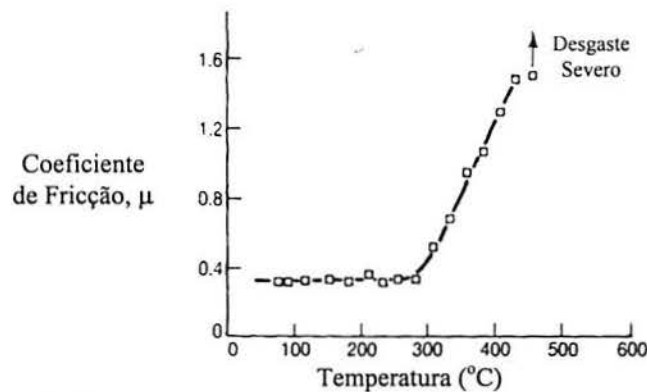


Figura 11 - Efeito da transformação em estado sólido do cobalto sob as características de fricção<sup>(13)</sup>.

#### 4.3.2.2 A fricção dos materiais cerâmicos

Os materiais cerâmicos de maior interesse para tribologistas são aqueles denominados de cerâmicas de engenharia ou cerâmicas estruturais, os quais são caracterizados por baixa densidade e excelentes propriedades mecânicas. Entre outros, pode-se citar o  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$ . Também é grande o interesse na utilização de materiais cerâmicos na forma de revestimentos finos em substratos de outros materiais. O nitreto de titânio ( $\text{TiN}$ ) e o diamante são exemplos.

Pode-se assumir que a grande diferença no comportamento mecânico de materiais cerâmicos e metais está na diferente natureza das forças interatômicas, isto é, ligações iônicas ou covalentes nos cerâmicos e ligações metálicas nos metais.

As ligações iônicas produzem estruturas cristalinas com somente um pequeno número de sistemas de escorregamento independentes, menores do que os cinco sistemas necessários para acomodar deformação plástica. Já nas ligações covalentes, apesar de poderem apresentar cinco sistemas de escorregamento independentes, o escorregamento só ocorre para altas tensões aplicadas<sup>(13)</sup>. Assim, os materiais cerâmicos, para qualquer dos dois tipos de ligações, apresentam limitado escoamento plástico à temperatura ambiente e, correspondentemente, muito menor ductilidade do que os metais. Estas características dos materiais cerâmicos são as responsáveis pela hipótese de que, nestes materiais, o contato (entre asperezas) desenvolvido provavelmente será elástico (deformação elástica).

Além disso, devido à restrita deformação plástica observada nos materiais cerâmicos, o fenômeno de crescimento de junção não ocorre, que é o principal fator responsável pelo desgaste nos metais. Contudo, os mecanismos de aumento de fricção e desgaste estarão associados à fratura das superfícies em contato. Sob certas condições, intensa ocorrência de fratura frágil pode



ocorrer na zona de contato, levando a considerável aumento da fricção.

Apesar da reputação dos cerâmicos em serem inertes, existem consideráveis efeitos da atmosfera (oxidação e adsorção de gases) sobre as propriedades tribológicas destes materiais. O diamante e TiN são exemplos clássicos desse comportamento. Ambos apresentam alta fricção quando em deslizamento sobre eles mesmos ao vácuo. Para o diamante, o coeficiente de fricção  $\mu$  atinge, aproximadamente, o valor de 1 depois da limpeza da superfície e repetido deslizamento em vácuo. Contudo, ao ar, uma fricção muito menor é observada;  $\mu=0,05-0,15$  para o diamante e  $0,1-0,2$  para o TiN. Uma significativa oxidação da superfície é o fator responsável pela baixa fricção do TiN, enquanto que a adsorção de gases é a responsável pela redução da fricção no diamante<sup>(13)</sup>.

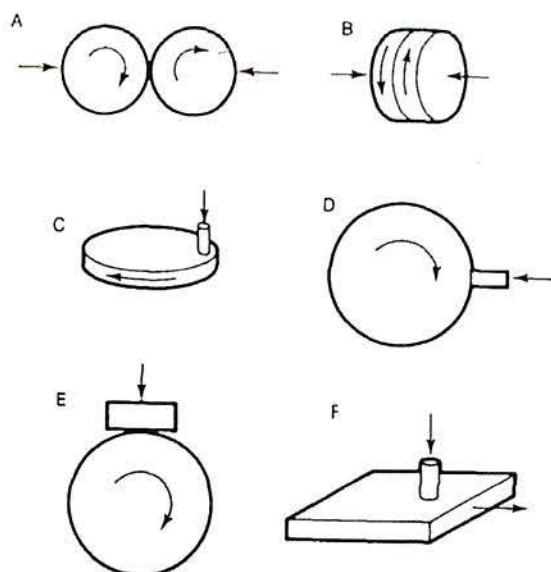
Os efeitos da composição química atmosférica, temperatura, carregamento e velocidade de deslizamento afetarão o comportamento tribológico dos cerâmicos, visto que terão influência direta nas características superficiais bem como sobre a extensão da fratura.

#### 4.3.3 O DESGASTE POR DESLIZAMENTO (SLIDING WEAR)

O desgaste por deslizamento ocorre quando duas superfícies deslizam uma em relação a outra sob um determinado carregamento. Muitas vezes utiliza-se o termo desgaste adesivo para descrever o desgaste por deslizamento. Ainda que a adesão exerça uma importante função no desgaste por deslizamento, este é somente um dos vários processos físicos e químicos que podem ocorrer<sup>(27)</sup>. Por exemplo, em deslizamento também podem ocorrer outros mecanismos de desgaste como o desgaste por oxidação, em que um aumento de temperatura local, provocado pela fricção, pode levar ao desgaste de uma das partes em contato ou ambas<sup>(28,29)</sup>.

##### 4.3.3.1 Os métodos de teste

Diferentes arranjos experimentais têm sido usados para estudar o desgaste por deslizamento. A Figura 12 apresenta arranjos geométricos empregados em vários tipos de testes.



**Figura 12 - Diversos tipos de arranjos experimentais para a avaliação do desgaste por deslizamento<sup>(13)</sup>.**

Estes testes podem ser divididos em dois grandes grupos, isto é, aqueles em que as superfícies em escorregamento são dispostas simetricamente e o desgaste é avaliado nas duas espécimens (A e B) e aqueles, mais comuns, em que o sistema é, inerentemente, assimétrico e o desgaste experimentado será diferente para as duas partes envolvidas (C, D, E e F).

Os dois tipos de testes mais comuns são o pino no disco (figura 12.c) e o bloco no disco (figura 12.e). Nos arranjos assimétricos, um dos componentes do par, geralmente o pino ou o bloco é a amostra tratada e é a componente na qual o desgaste é avaliado, enquanto que o outro, o disco, é chamado de “counterface” (superfície oposta de contato).

Basicamente, a taxa de desgaste depende da distância deslizada e da pressão nominal imposta (carga nominal dividida pela área nominal de contato). Contudo, o desgaste também depende da velocidade de deslizamento e do tempo de teste de uma forma independente. A velocidade de deslizamento afeta a taxa de dissipação de energia friccional e, portanto, a temperatura de interface. Assim, com certeza, não pode-se assumir que um teste de desgaste produza os mesmos resultados do que outro em que a metade do tempo de teste foi empregado a uma velocidade duas vezes maior.

Além das principais variáveis, como carregamento normal, área de contato, velocidade de deslizamento e tempo de teste, diversos outros fatores devem ser considerados e monitorados. Entre estes, pode-se citar a temperatura do teste, condições de lubrificação (ou não lubrificação), composição atmosférica etc.

Geralmente as taxas de desgaste são obtidas por medidas de perda de massa das amostras



testadas. Uma das formas mais comumente utilizadas é a pesagem periódica dos corpos de prova ao longo do tempo total de teste. Adicionalmente informações relevantes podem ser obtidas pelo monitoramento do coeficiente de fricção, que é obtido por medidas da força de fricção. Entre outros pontos, o monitoramento do coeficiente de fricção pode indicar uma mudança no mecanismo de desgaste (leve para severo), ruptura do filme de lubrificação etc.

#### 4.3.3.2 O desgaste não lubrificado dos metais

O mecanismo de desgaste está associado predominantemente às condições do deslizamento. Transições nestes mecanismos de desgaste são observados com variações na carga normal e na velocidade de deslizamento. Estas variações de carregamento e velocidade de deslizamento tem efeito direto nas tensões mecânicas desenvolvidas (severidade do contato), na temperatura e no fenômeno de oxidação<sup>(30)</sup>.

O aumento do carregamento acentua diretamente as tensões desenvolvidas, aumentando o prejuízo mecânico (desgaste). O contato entre metais é, predominantemente, plástico. Assim, quanto maior é o carregamento maior é a deformação plástica das asperezas e maior é o desgaste para a superfície sob deslizamento. A carga normal também define a magnitude e a posição da máxima tensão de cisalhamento desenvolvida pela componente da força friccional, causada pelo movimento de deslizamento. Contudo, esta posição de máxima tensão cisalhante é função do coeficiente de fricção gerado na superfície. Para valores de  $\mu$  menores do que 0,3, a máxima tensão de cisalhamento localiza-se abaixo da superfície e um pequeno desgaste é observado. Esta condição é típica para um sistema lubrificado ou um sistema que apresente uma camada de óxido protetora. Para valores de  $\mu$  maiores do que 0,3, a máxima tensão de cisalhamento é observada junto à superfície, levando a grandes deformações plásticas e acentuado desgaste.

A temperatura é afetada tanto pela carga normal quanto pela velocidade de deslizamento. Juntos estes dois fatores controlam a dissipação de energia da superfície. Para uma carga constante a velocidade de deslizamento, sozinha, ditará a temperatura da interface. Já para baixas velocidades de deslizamento, a dissipação de calor para fora da interface é baixa e, em condições limites, o processo pode ser adiabático. Altas temperaturas de interface fazem com que seja alta a reatividade química da superfície, causando, por exemplo, o rápido crescimento de filmes de óxidos ao ar, além de reduzir a resistência mecânica das asperezas e de regiões próximas à superfície. Como já comentado, este aumento de temperatura também causa aumento da ductilidade e uma acentuada deformação plástica pode ocorrer tendo assim influência direta sobre

o desgaste.

#### 4.3.3.3 O desgaste sob lubrificação dos metais

Em um sistema lubrificado por um fluido, a razão  $\lambda$  que é definida como sendo a razão entre a espessura do filme de lubrificante e a média quadrática da altura das asperezas, determina o regime de lubrificação (ver figura 13). Sob condições de total lubrificação hidrodinâmica, isto é,  $\lambda > 3$ , as asperezas das superfícies opostas não entram em contato e o desgaste é reduzido<sup>(31,32)</sup>.

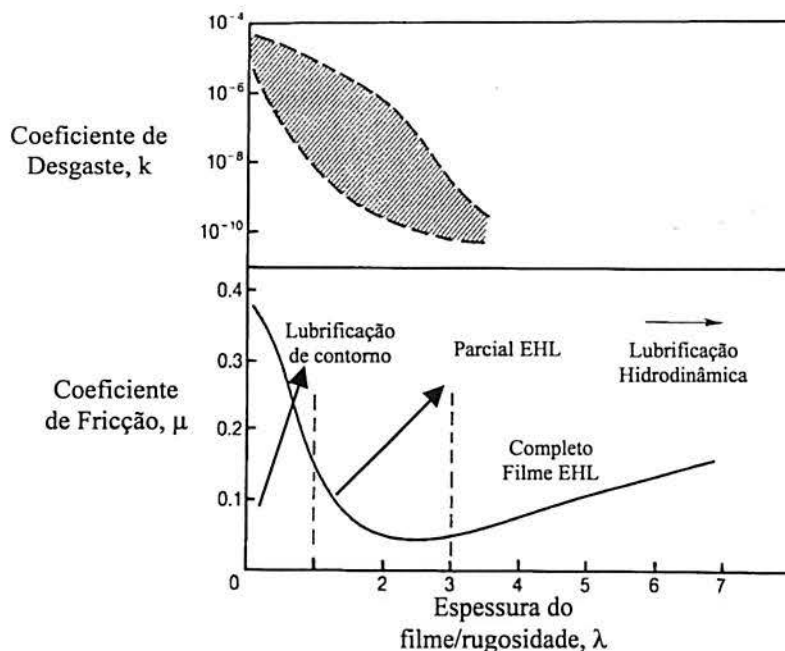


Figura 13 - Regimes de lubrificação desenvolvidos em função da razão  $\lambda$ <sup>(13)</sup>.

Se  $\lambda$  cai para, aproximadamente, 3, algumas asperezas entram em contato e o regime é de parcial lubrificação hidrodinâmica. A taxa de desgaste será, inevitavelmente, maior do que para o regime de total lubrificação. Se o  $\lambda$  cair para valores menores do que 1, somente a presença de lubrificação de contorno (lubrificação de contorno existe quando ocorre a adsorção molecular de filmes na superfície; forças repulsivas entre os filmes, então, carregam grande parte da carga, prevenindo o contato entre as asperezas) evitaria que a taxa de desgaste atingisse a situação de não lubrificação (EHL: elastomer hydrodynamic lubrication).

#### 4.3.3.4 Desgaste de materiais cerâmicos

Devido à limitada ductilidade e escoamento plástico à temperatura ambiente, os materiais cerâmicos tendem muito mais a responder às tensões através de mecanismos que envolvem fratura frágil. O modo de fratura frágil desenvolvido, bem como as taxas de crescimento de



trincas podem ser, consideravelmente, afetados por efeitos “triboquímicos” (reações químicas superficiais, tais como a oxidação, que são acentuadas por movimento de deslizamento entre superfícies) e por fatores ambientais, tais como adsorção de gases, água, contaminantes etc.

Ainda que o desgaste dos cerâmicos seja, basicamente, associado à fratura frágil, dependendo das condições de deslizamento algum escoamento plástico pode ser observado.

Da mesma forma que para os metais, o contato entre superfícies de materiais cerâmicos pode ser entendido em termos da distribuição de tensões elásticas de Hertz. Para os metais, onde os mecanismos de desgaste, de uma forma geral, estão associados à deformação plástica, o raio do círculo de contato de um indentador esférico em um plano é proporcional ao carregamento normal de acordo com a equação 1. Para esta situação, o escoamento plástico ocorre abaixo da superfície e, com o aumento da carga, a zona de deformação plástica eventualmente atinge a superfície, levando ao desgaste. Para o caso de cerâmicos, a tensão de tração fora da área de contato atinge um valor máximo de  $\sigma_{m\acute{a}x}$ , na área imediatamente adjacente ao círculo de contato e é definida por:

$$\sigma_{m\acute{a}x} = (1 - 2\nu)p_{m\acute{e}dia} \quad \text{Equação 7}$$

Onde  $p_{m\acute{e}dia}$  é a tensão normal sobre a área de contato ( $p_{m\acute{e}dia} = W/\pi a^2$ ) e  $\nu$  é o coeficiente de Poisson do material (superfície que está sofrendo desgaste). Esta tensão de tração é que gera a fratura na superfície. Quando a carga normal atinge um valor crítico, a trinca inicia e propaga rapidamente para formar a trinca tipo cone de Hertz, conforme a figura 14.

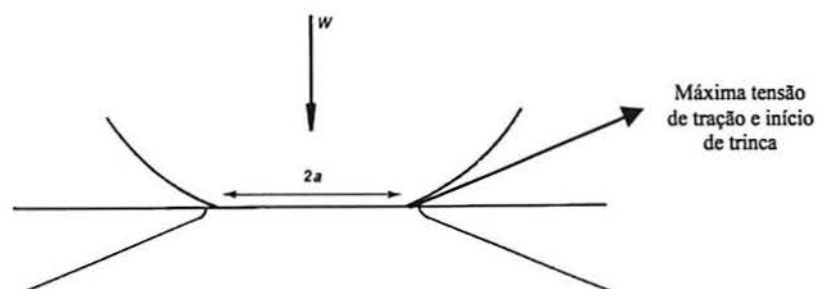


Figura 14 - Trinca tipo cone de Hertz formada durante desgaste de materiais cerâmicos<sup>(13)</sup>.

Se uma força tangencial é aplicada ao sistema, como para o caso do movimento de deslizamento, então a distribuição de tensões é modificada e o carregamento normal necessário para iniciar a fratura é reduzido consideravelmente.

Assim como para os metais, o desgaste em cerâmicos pode se apresentar na forma de



desgaste leve, severo e ultra severo. O desgaste leve em cerâmicos está associado a baixas taxas de desgaste, superfícies lisas e mecanismos de desgaste dominados por escoamento plástico e efeitos triboquímicos. As “debris” (partículas originadas pelo desgaste) são finas e podem ser, quimicamente, diferentes do material base devido, por exemplo, à oxidação ou hidratação.

O desgaste severo, em contraste, apresenta altas taxas de desgaste, superfícies rugosas e mecanismos de desgaste dominados por fratura frágil. As “debris” são, frequentemente, grosseiras e angulares e não são quimicamente diferentes do material do substrato.

#### 4.3.4 DESGASTE POR PARTÍCULAS DURAS

Em desgaste abrasivo, material é removido ou deslocado da superfície por partículas duras ou, algumas vezes, por duras protuberâncias na superfície oposta de contato (counterface), durante o deslizamento entre duas superfícies.

Vários termos podem ser usados para descrever a abrasão. Uma distinção é feita entre desgaste abrasivo por dois corpos (ver figura 15.a) e por três corpos (ver figura 15.b).

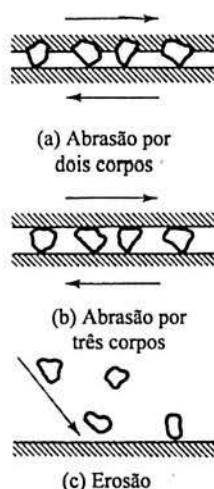


Figura 15 - Ilustração das diferenças entre (a) abrasão por dois corpos; (b) abrasão por três corpos; e (c) erosão<sup>(13)</sup>.

A abrasão por dois corpos é causada por duras protuberâncias na "counterface" ou simplesmente pela diferença de dureza e ou rugosidade das duas superfícies em contato, enquanto que por três corpos, partículas duras posicionam-se e rolam entre as superfícies. Estas partículas duras podem estar presentes na forma de contaminantes ou podem ser geradas localmente, por oxidação ou desgaste dos componentes. Partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , por exemplo, podem ser produzidas por desgaste por deslizamento entre superfícies de aço e podem, então, causar prejuízos adicionais por abrasão.

Em algumas situações, contudo, o desgaste pode ser causado por partículas duras que atingem a superfície, carregadas por um fluxo de gás ou líquido (ver figura 15.c). Este tipo de desgaste é chamado de erosão ou erosão por partículas sólidas para distinguir do prejuízo causado pelo impacto de jato ou gotas de água.

As características das partículas, tais como dureza, forma e tamanho exercem forte influência nas taxas de desgaste por abrasão ou erosão.

Quanto a dureza das partículas, se esta for menor do que a superfície que está experimentando abrasão ou erosão, menor é o desgaste observado. De uma forma geral pode-se dizer que uma partícula abrasiva só será capaz de "riscar" uma superfície se a sua dureza for superior a 1,2 vezes a dureza da superfície.

Quanto a forma das partículas, observa-se que taxas de desgaste muito mais elevadas são observadas para partículas angulares em relação a partículas arredondadas.

O tamanho das partículas responsáveis pela maior parte do desgaste abrasivo e erosivo está na faixa de 5 a 500µm. A exata influência do tamanho das partículas sobre as taxas de desgaste abrasivo e erosivo depende, entre outros fatores, das condições do teste e natureza das partículas e materiais, sendo que, de uma forma geral, partículas mais grosseiras causam maior prejuízo.

#### 4.3.4.1 Desgaste abrasivo

Os mecanismos de desgaste abrasivo podem tanto envolver escoamento plástico como fratura frágil. Sob condições específicas o desgaste pode ocorrer somente por escoamento plástico, mas, frequentemente, estes dois mecanismos ocorrem simultaneamente.

Para o mecanismo de desgaste por deformação plástica, a dureza da "counterpart" é um fator importante, enquanto que para o mecanismo por fratura frágil, a tenacidade à fratura é mais importante, ainda que a dureza seja relevante.

Os materiais cerâmicos, geralmente, apresentam baixa tenacidade à fratura e alta dureza e a sua resistência ao desgaste abrasivo aumenta com o aumento da tenacidade. Os materiais de alta tenacidade à fratura, tais como os metais, são mais macios e sofrem desgaste abrasivo por deformação plástica ao invés de fratura frágil, de forma que a sua resistência ao desgaste aumenta com o aumento da dureza. Para materiais de valores intermediários de dureza e tenacidade, tais como aços ferramenta e ferros fundidos, ambas propriedades, dureza e tenacidade, exercem funções importantes.

A lubrificação e os fatores ambientais, tais como, conteúdo de oxigênio atmosférico,



umidade etc. podem exercer fortes influências no desgaste por abrasão. O efeito da lubrificação no desgaste abrasivo diverge bastante daquele encontrado para o desgaste por deslizamento. A lubrificação no desgaste por deslizamento tende a reduzir o desgaste através da redução das forças tangenciais nas superfícies (redução da tensão de cisalhamento das junções de asperezas e, portanto, redução da componente da força friccional total devido à adesão) e pela diminuição da incidência e severidade de contato entre asperezas. Entre superfícies relativamente lisas, filmes de lubrificantes protetores são prontamente formados<sup>(13)</sup>.

Partículas abrasivas, contudo, irão, freqüentemente, ser maiores do que a espessura de filmes hidrodinâmicos, de forma que tais filmes não podem prevenir o contato entre a partícula e a "counterface". Assim, em desgaste abrasivo, a lubrificação não resultará em considerável redução do desgaste como observado para o caso da ausência de partículas duras e, na verdade, freqüentemente, resulta em um aumento do desgaste. Por exemplo, a taxa de desgaste abrasivo para metais sob condições de dois corpos pode ser fortemente aumentada quando a lubrificação por óleo é introduzida. Este feito ocorre porque o lubrificante diminui a fricção entre uma partícula abrasiva e a superfície metálica, de forma que a eficiência do corte ou remoção de material da superfície é maior (não ocorrerá o "empastamento" da partícula abrasiva na superfície), acentuando o desgaste. Além disso, a lubrificação inibe a adesão das "wear debris" (partículas originadas pelo desgaste da superfície) às partículas abrasivas, diminuindo a degradação da "abrasividade" sob condições de multipasses<sup>(13)</sup>.

O efeito da lubrificação em materiais frágeis é menos consistente. Embora a redução nas forças tangenciais pela lubrificação possa diminuir a tendência de trincamento, lubrificantes podem, também, exercer efeitos químicos locais na ponta de trincas, levando ao aumento das taxas de propagação de trincas.

Quanto aos efeitos atmosféricos, assim como no caso do conteúdo ou pressão parcial de oxigênio, pode-se dizer que a oxidação das superfícies metálicas "nuas" tende, da mesma forma que a lubrificação, reduzir a fricção através da formação de filmes finos de óxidos de baixa tensão de cisalhamento, o que leva a uma maior eficiência de corte da partícula abrasiva e, portanto, maiores taxas de desgaste. Além disso a oxidação também reduz o efeito da adesão das "wear debris" às partículas abrasivas, o que prolonga a abrasividade destas, mantendo alta a taxa de desgaste. As mesmas observações podem ser estendidas ao efeito da umidade<sup>(13)</sup>.

## MÉTODOS DE TESTE

Diversos são os testes para avaliar as taxas de desgaste abrasivo. A figura 16 apresenta



algumas das configurações possíveis.

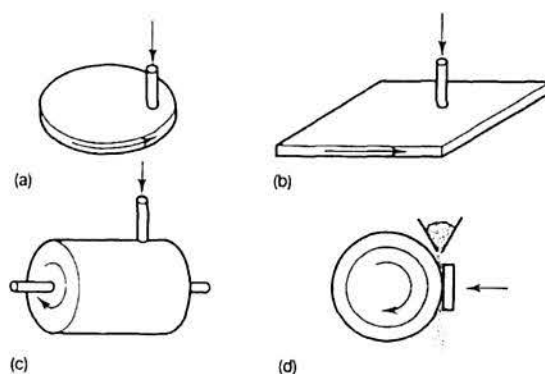


Figura 16 - Algumas configurações possíveis para avaliar o desgaste abrasivo<sup>(13)</sup>.

As configurações (a), (b) e (c) representam três variações possíveis para avaliar o desgaste abrasivo por dois corpos. Nestes arranjos, o pino (amostra de interesse) desliza contra partículas abrasivas fixas ("counterface"). A taxa de desgaste do pino reduz a medida que este desliza, repetidamente, sob a mesma "trilha". Este efeito ocorre devido à queda da abrasividade das partículas da "counterface". Uma forma de evitar tal efeito é fazer com que o pino experimente não só o movimento de deslizamento, mas também se desloque ao longo do plano abrasivo. A taxa de desgaste é obtida, entre outras formas, pesando-se o pino antes e depois do ensaio.

Já a figura 16(d) apresenta a configuração em que é avaliado o desgaste abrasivo por três corpos. Neste caso, a amostra é na forma de uma placa ou bloco e esta é pressionada contra um disco de aço revestido por um "cinto" de borracha, o qual gira sob uma rotação específica. Partículas abrasivas (sílica, por exemplo) são introduzidas a uma taxa específica e o desgaste é avaliado, por exemplo, através da pesagem do bloco antes e depois do teste<sup>(13)</sup>.

#### 4.3.4.2 Erosão por impacto de partículas sólidas

O processo conhecido como erosão por partículas sólidas ocorre quando partículas sólidas atingem uma superfície. Em erosão, várias forças de diferentes origens podem agir sobre uma partícula em contato com uma superfície. Entre outras, a força dominante é a principal responsável pela desaceleração da partícula a partir de sua velocidade inicial de impacto, isto é, a força de contato exercida pela superfície.

Assim, como para o caso da abrasão, o desgaste erosivo pode envolver tanto a deformação plástica como a fratura frágil<sup>(33)</sup>. A erosão dos metais geralmente envolve deformação plástica, enquanto que para materiais mais frágeis, a erosão pode envolver os mecanismos de escoamento plástico e de fratura frágil, dependendo das condições de impacto.

Como mencionado, as propriedades da superfície que está sofrendo erosão determina o tipo de mecanismo de desgaste desenvolvido. Contudo, considerando uma superfície específica, as taxas de desgaste são também dependentes da velocidade de impacto, forma e orientação das partículas, bem como do ângulo de impacto<sup>(34,35)</sup>.

O desgaste erosivo por deformação plástica que ocorre para a maioria dos metais é, fortemente, dependente do ângulo de impacto (Figura 17). Como pode ser observado na Figura 17, taxas de desgaste máximas são obtidas para baixos ângulos de impacto. Por outro lado, para maiores ângulos de incidência, a superfície deforma-se plasticamente e pouco material é removido.

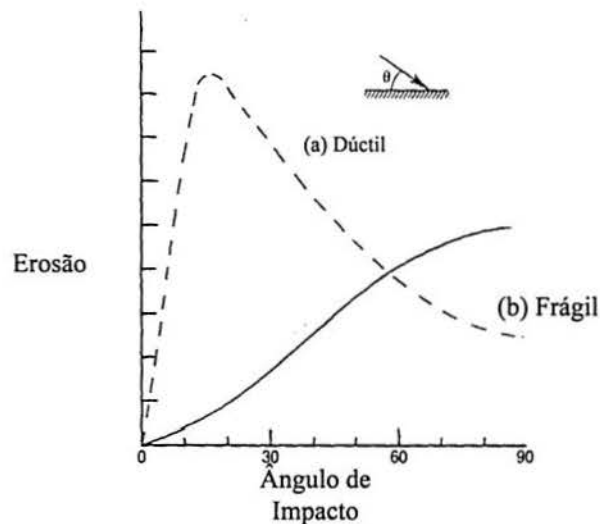


Figura 17 - Dependência da erosão com o ângulo de impacto para materiais dúcteis e frágeis<sup>(13)</sup>.

Assim como para a abrasão, a dureza da superfície que está sofrendo erosão é um importante fator a ser considerado. Relações lineares da resistência à erosão com a dureza são observadas para alguns metais recozidos. Contudo, ligas metálicas (aços, por exemplo), quase não apresentam aumento da resistência à erosão com o aumento de dureza. Entre outras razões para explicar tal fenômeno, pode-se dizer que o grau de escoamento plástico ao redor de cada região de impacto de partícula influenciará na susceptibilidade de remoção de material. Este grau de escoamento plástico, por sua vez, é dependente da taxa de encruamento do material. Para o caso de ligas o efeito do aumento de dureza pode representar o início de diminuição da taxa de encruamento, a qual leva a remoção de grandes porções de material deslocado por cada impacto<sup>(13)</sup>.

Quando o impacto de partículas erosivas causa fratura frágil, material é removido da superfície pela formação e interseção de trincas, sendo que uma deformação plástica mínima

quase sempre ocorre ao redor do ponto de contato de uma partícula angular. A extensão do trincamento devido ao impacto das partículas é bem mais severa quando a direção de impacto é normal à superfície e a erosão, sob estas condições, é mais rápida. Na figura 17 pode-se observar a influência do ângulo de impacto sobre a erosão para o caso em que o mecanismo por fratura frágil é o dominante<sup>(13)</sup>.

A propriedade mais importante do material que está sofrendo erosão pelo mecanismo de fratura frágil é a tenacidade à fratura, sendo a dureza muito menos significativa.

Pelos comentários acima traçados, pode-se dizer que existem dois tipos de comportamento em erosão, isto é, os comportamento dúctil e frágil, nos quais as taxas de erosão são dependentes do ângulo de impacto. Para o comportamento dúctil, pequenos ângulos de incidência levam a um desgaste mais pronunciado, enquanto que, para o frágil, a máxima taxa de desgaste é observada sob impacto normal. É importante notar, contudo, que a dependência angular da erosão não é uma característica do material somente, mas depende também das condições de erosão. Por exemplo, ainda que a maioria dos metais erodidos por partículas angulares duras apresentem comportamento "dúctil", a erosão por partículas esféricas, ainda que para um metal dúctil como aço não ligado, pode levar a uma aparente dependência angular "frágil", embora o desgaste ainda ocorra por um processo puramente plástico. Ligas de alta dureza e baixa ductilidade podem exibir a sua maior taxa de desgaste a uma incidência normal. A figura 18 exemplifica esta situação, na qual a erosão foi avaliada em um aço AISI 52100 em função da microestrutura (condição de tratamento térmico) e ângulo de impacto de partículas de sílica.



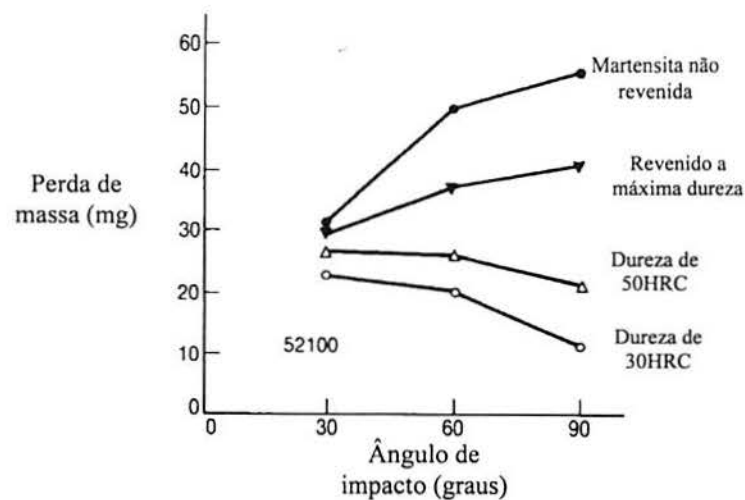


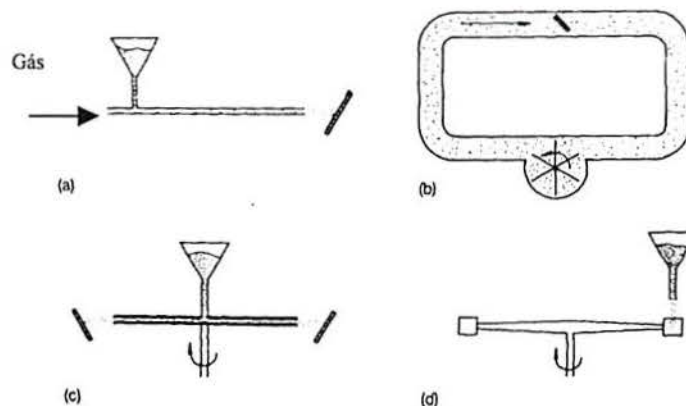
Figura 18 - A erosão do aço AISI 52100 com diferentes microestruturas em função do ângulo de impacto de partículas de sílica<sup>(13)</sup>.

Nas condições de baixa dureza e alta ductilidade, o aço apresenta características de comportamento "dúctil", enquanto que para a alta dureza é evidente a transição para o comportamento "frágil", ainda que o exame microscópico não tenha indicado sinais de fratura frágil<sup>(13)</sup>.

Materiais denominados como "frágeis", tais como cerâmicas, vidros e alguns polímeros, usualmente, sofrem picos de erosão para incidência normal. Contudo, na erosão por partículas muito pequenas, estes materiais podem apresentar comportamento dúctil, com material sendo removido por deformação plástica e a máxima erosão ocorrendo para pequenos ângulos de impacto.

#### MÉTODOS DE TESTE

Os testes para avaliar a erosão podem ser divididos naqueles em que as partículas são aceleradas por um gás ou líquido e naqueles em que um movimento circular é usado para alcançar a velocidade de impacto. A figura 19 apresenta quatro configurações possíveis.



**Figura 19 - Diferentes configurações utilizadas para avaliar o desgaste erosivo<sup>(13)</sup>.**

Nas figuras (a) e (b), um fluxo de gás ou líquido é utilizado para acelerar as partículas erosivas. No sistema (b), podem ocorrer problemas com a degradação das partículas, o que pode "mascarar" as taxas de erosão. Já nas configurações (c) e (d), não existe a necessidade de utilização de fluxo de gás ou líquido, sendo que no esquema (c), as partículas atingem a velocidade de impacto pelo movimento circular do sistema, enquanto que em (d), a própria amostra é acelerada atingindo as partículas erosivas que caem de um reservatório.

#### **4.4 O ENSAIO DE NANOINDENTAÇÃO**

A técnica de nanoindentação tem sido amplamente utilizada para a avaliação da dureza de filmes superficiais de limitada espessura, nos quais medidas de microdureza usuais não podem ser empregadas. Adicionalmente, pode-se obter o módulo de elasticidade e outras características destes revestimentos ou depósitos<sup>(36)</sup>.

Como forma de apresentação da possibilidade de obtenção de outras informações relevantes a respeito de filmes superficiais pela técnica de nanoindentação, se destacará o trabalho desenvolvido por Olive e Pahr<sup>(37)</sup>. Estes investigadores conduziram uma série de experimentos de nanoindentação, onde curvas de carregamento contra deslocamento do indentador (profundidade de penetração) foram obtidas para diferentes classes de materiais (não trata-se de depósitos ou filmes superficiais, mas os resultados podem ser estendidos). Estas são também referidas como curvas carregamento/descarregamento.

A figura 20 apresenta os dados experimentais para cada um dos materiais estudados para indentações realizadas com carregamento máximo de 120mN.

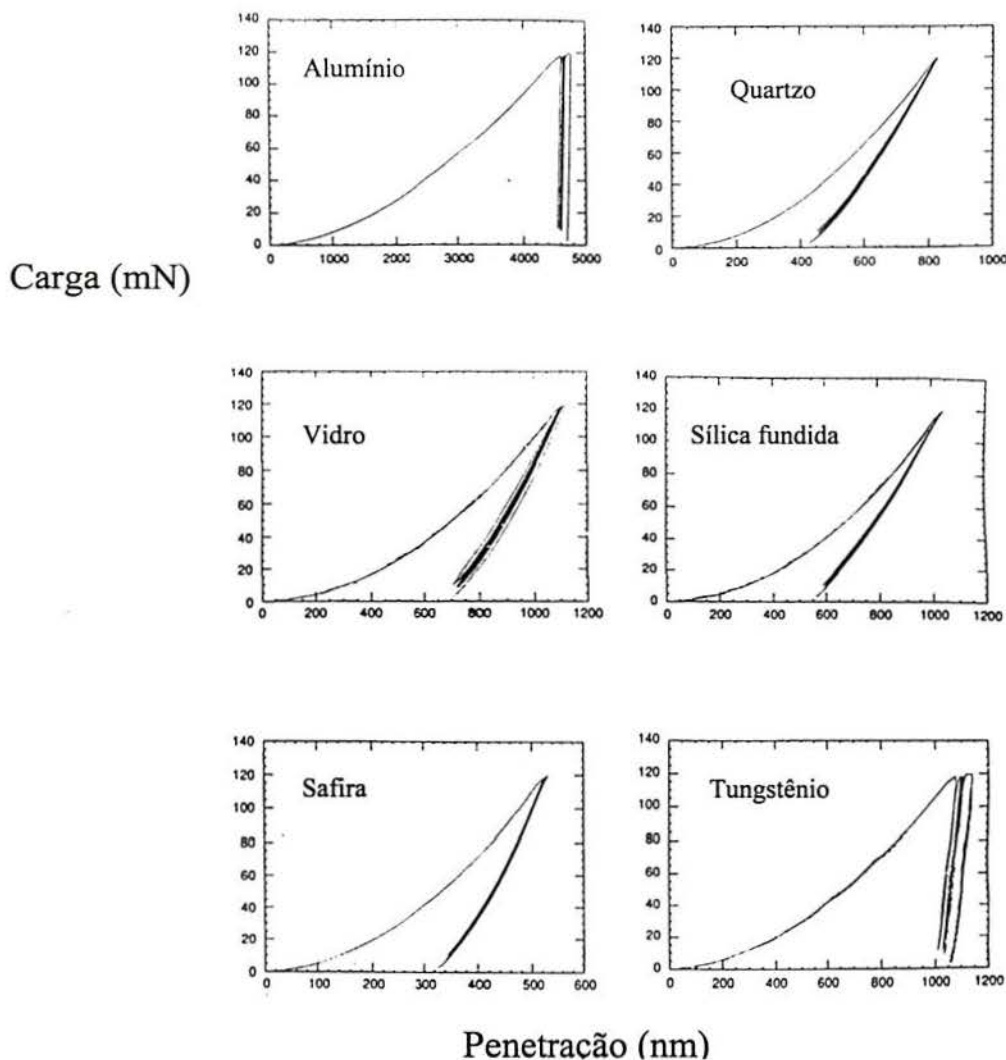


Figura 20 - Carregamento versus deslocamento do indentador para o pico de carga de 120mN para 06 diferentes materiais<sup>(37)</sup>.

As diferenças em dureza dos materiais são evidentes pelas grandes diferenças nas penetrações alcançadas para a máxima carga. O material mais macio é o alumínio, com uma profundidade de quase 5000nm para o carregamento máximo, enquanto que o mais duro é a safira, a qual foi penetrada a uma profundidade de somente 500nm aproximadamente. Tanto o alumínio quanto o tungstênio apresentam dados típicos de materiais nos quais a dureza é relativamente pequena se comparada ao módulo de elasticidade, o que é observado para a maioria dos metais. Nestes dois materiais, a maior parte do deslocamento do indentador é acomodado plasticamente e somente uma pequena porção é recuperada com o descarregamento. Os outros materiais apresentam variado grau de recuperação elástica durante o descarregamento, sendo que



este efeito é mais pronunciado na sílica fundida.

A recuperação elástica definida como sendo a razão entre a deformação elástica pela deformação total, pode representar uma interessante informação quanto às características tribológicas de um material ou revestimento.

De uma forma geral, pode-se dizer que o desgaste dos materiais ocorre por um mecanismo de deformação plástica, fratura frágil ou uma combinação destes. Para o caso da deformação plástica quanto maior o escoamento plástico, maior é o desgaste observado. Justamente, a deformação plástica gera prejuízos permanentes à superfície, acentuando o desgaste. Por exemplo, quando uma partícula abrasiva, sob um determinado ângulo de ataque, desliza sobre uma superfície muito dúctil, esta cria uma "groove" (cova ou vala), deslocando material lateral e plasticamente. Este material deslocado da "cova" está numa posição bastante vulnerável, de forma que será, facilmente, removido pela próxima partícula abrasiva. Contudo, se o material apresentar uma grande resposta elástica, antes de entrar em escoamento plástico, menores serão os prejuízos permanentes à superfície, reduzindo o desgaste.

Já para aqueles materiais ou revestimentos em que o desgaste ocorre, principalmente, por fratura frágil (materiais cerâmicos, por exemplo), pode-se dizer que se o material for muito duro e rígido, maior é a possibilidade de nucleação, propagação e intersecção de trincas, causando o desgaste do material. Ao contrário, se o material apresentar uma certa quantidade de elasticidade, o ciclo de deformação e reversão elástica absorve energia, a qual poderia levar, na ausência de elasticidade, à nucleação e propagação de trincas.

Além da recuperação elástica, as curvas de carregamento versus descarregamento (nanoindentação) fornecem os valores de dureza ( $H$ ) e módulo de elasticidade ( $E$ ). A razão  $E/H$  de um dado material ou revestimento é uma informação interessante, a qual pode ser utilizada para determinar qual será o mecanismo de desgaste predominante e, possivelmente, qual material ou revestimento terá uma maior resistência. Na verdade uma estimativa mais precisa é obtida quando considera-se o índice de plasticidade (ver equação 4), onde existe um termo que leva em conta o acabamento superficial do material.

Entre os metais, a razão  $E/H$  é alta e o desgaste ocorrerá por um mecanismo de deformação plástica. Para esta situação, o termo referente ao acabamento superficial é menos relevante, visto que, de qualquer forma, as asperezas escoarão plasticamente. Se o mesmo material for considerado (mesmo valor do módulo de elasticidade), aquele que apresentar maior dureza ou menor valor da razão  $E/H$  poderá apresentar uma melhor resposta em desgaste. O aço ferramenta,

por exemplo, precisa ser temperado para que uma alta resistência ao desgaste seja alcançada. O módulo de elasticidade na condição temperada é o mesmo da condição recozida, mas um grande aumento de dureza ocorre com a têmpera, o qual gera um menor valor da relação  $E/H$ .

Já entre os materiais cerâmicos, em que esta razão  $E/H$  é inerentemente baixa devido aos grandes valores de dureza observados, o mecanismo de desgaste ocorrerá principalmente por fratura frágil. Para esta situação, as informações a respeito do acabamento superficial são muito importantes, visto que as asperezas não se deformarão plasticamente e sim permanecerão em regime elástico ou entrarão em fratura frágil. Assim, quanto melhor for o acabamento superficial, melhor será o desempenho do material quanto ao desgaste. Contudo, ainda assim, a relação  $E/H$  pode ser importante. Uma vez que o contato entre os materiais cerâmicos é, basicamente, elástico, quanto menor for o módulo de elasticidade do material (maior grau de deformação elástica), para um mesmo nível de dureza, maior será a resposta elástica e melhor a resistência ao desgaste.

Os comentários acima traçados podem ser muito úteis numa estimativa da performance em desgaste de materiais e ou revestimentos. Contudo, em uma avaliação mais precisa, muitas outras informações a respeito dos materiais e condições de testes devem ser consideradas. Para o caso do titânio por se tratar de um metal, espera-se que o contato estabelecido seja plástico, de forma que quanto menor seja a relação entre  $E/H$  (maior dureza) melhor será a performance em desgaste, quando considera-se o desgaste abrasivo. Contudo, em deslizamento (sliding wear), a alta reatividade superficial do titânio é muito mais importante do que a dureza, de forma que o mesmo pobre comportamento em deslizamento é observado, ainda que um alto aumento de dureza seja imposto.

## **4.5 TÉCNICAS DE ENGENHARIA DE SUPERFÍCIE**

### **4.5.1 DEPOSIÇÃO FÍSICA DE VAPOR (PVD)**

A deposição física de vapor é um termo que cobre vários processos, incluindo a evaporação, “ion plating” e diversas formas de “sputtering” e é utilizada para depositar metais, ligas, compostos em um variado número de substratos<sup>(38,39)</sup>.

#### **4.5.1.1 O depósito TiN**

Um dos materiais mais comumente depositados pelas técnicas de PVD é o nitreto de titânio (TiN). Este é um material cerâmico de alta dureza (~2500HV) e excelentes propriedades



tribológicas. Assume-se que o melhor desempenho, em tribosistemas, de materiais cerâmicos como o TiN é devido a maior probabilidade do desenvolvimento de contato elástico, entre as asperezas das superfícies opostas, do que contato plástico.

As diversas técnicas de PVD levam a diferentes características das camadas de TiN formadas e estas terão direta influência no comportamento em desgaste, bem como na vida em fadiga.

Basicamente, na deposição por PVD de TiN, no titânio e suas ligas, duas são as principais causas de falha. Devido à presença de um filme de óxido que se forma no titânio, imediatamente, após exposição ao ar, problemas de adesão da camada de TiN depositada por PVD fazem com que esta seja "arrancada" quando um carregamento crítico é atingido. Devido a relativa baixa dureza do titânio, a camada dura de TiN não encontra suporte mecânico no material base e, quando uma certa carga é imposta, acaba fraturando. Além disso, pode-se também comentar a respeito da grande diferença entre os módulos de elasticidade. Justamente, o titânio por apresentar um módulo de elasticidade bastante baixo se comparado ao TiN, apresentará uma deformação elástica muito maior, acentuando a incompatibilidade entre estes dois materiais.

Quanto à vida em fadiga, esta pode ser ditada pela rugosidade superficial que é afetada pela deposição de TiN por PVD. Diferentes técnicas de deposição podem levar a consideráveis aumentos da rugosidade, o que terá influência direta na vida em fadiga, bem como no comportamento em desgaste. Outro aspecto é o desenvolvimento de tensões residuais. Na literatura<sup>(40)</sup> há indicações que tensões residuais compressivas são criadas pelas técnicas de PVD, especialmente naquelas que envolvem algum tipo de "sputtering". Contudo, ainda assim observa-se uma queda do limite de fadiga de, no mínimo 10%, causada pela deposição de TiN em titânio<sup>(5,40)</sup>. Alguns autores<sup>(4,40)</sup> destacam que se existem tensões residuais compressivas na camadas de TiN formadas por PVD, em algum outro local devem existir tensões trativas para que o equilíbrio se estabeleça. A verdade é que não existe uma explicação plausível para esta situação e as poucas teorias apresentadas não são muito precisas.

Com a intenção de melhorar os resultados obtidos até então pela camada de TiN depositada por PVD, o processo NITRON foi desenvolvido. Este processo envolve o "sputtering" conjugado com nitretação das superfícies do titânio por uma mistura de nitrogênio e argônio, antes da deposição de TiN, o que acaba desestabilizando o filme de óxido e produzindo uma zona de difusão entre o substrato e o depósito de TiN. O processo de "sputtering" e a "nitretação" são realizados a uma temperatura relativamente alta (700°C), de forma a promover a difusão de nitrogênio para dentro do substrato. Estas duas características particulares do processo NITRON,



principalmente, tem como resultado uma maior adesão da camada de TiN ao substrato de titânio. Além disso, a zona de difusão garante uma transição química e, portanto, mecânica, mais suave entre o revestimento superficial e o substrato, o que gera um acentuado aumento da adesão, bem como da capacidade de sustentação de carga<sup>(41)</sup>. A formação desta interface mais difusa pode ser ainda mais favorecida porque o processo NITRON forma TiN por “ion plating”, o que melhora as condições para uma rápida difusão<sup>(38)</sup>. Além disso, a limpeza superficial inicial promovida pelo sputtering, que remove contaminantes que poderiam agir como barreiras para a difusão, acaba gerando alta densidade de defeitos pontuais na superfície, promovendo uma difusão ainda mais acentuada.

#### **4.5.1.2 O revestimento DLC (diamond like carbon)**

"Diamond like carbon" (DLC) é um revestimento de carbono metaestável que exhibe propriedades que o fazem atraente para certas aplicações, tais como, em ferramentas de corte (especialmente para materiais não ferrosos), dissipação de calor em circuitos integrados, revestimentos resistentes ao desgaste para discos de computadores e revestimentos biocompatíveis resistentes ao desgaste para próteses cirúrgicas<sup>(42)</sup>.

O DLC é uma outra forma (sintética) alotrópica do carbono, a qual se posiciona entre o diamante natural e o grafite, em termos de estrutura e propriedades.

Pela composição química, o DLC pode ser dividido em famílias hidrogenadas e não hidrogenadas. O DLC não hidrogenado contém menos do que 1% atômico de hidrogênio, enquanto que o hidrogenado contém quantidades bem maiores deste elemento. O DLC pode, também, ser sintetizado através de CVD (chemical vapour deposition)<sup>(42)</sup>.

Entre outras propriedades, os revestimentos DLC apresentam alta dureza, boa resistência ao desgaste, muito baixo coeficiente de fricção, inércia química, alta condutividade térmica e baixa condutividade elétrica.

Como já comentado, é muito baixo o coeficiente de fricção desenvolvido no revestimento DLC, de forma que pela teoria apresentada no contato entre superfícies, assume-se que a máxima tensão cisalhante se desenvolverá em um ponto abaixo da superfície. Assim, a aplicação de um revestimento DLC, diretamente sobre o titânio, encontrará a mesma limitação que o depósito de TiN, isto é, o escoamento plástico do substrato "macio" levará à fratura e falha do revestimento de DLC. Contudo, estes revestimentos, como será posteriormente apresentado, podem encontrar aplicação em tratamentos dúplex, onde o substrato sofre aumento de dureza por algum outro

processo, de forma que este possa garantir sustentação mecânica ao duro revestimento de DLC.

#### 4.5.2 OXIDAÇÃO TÉRMICA DO TITÂNIO

Os óxidos formados nas superfícies dos metais podem garantir proteção contra o desgaste quando carregamentos muito leves são aplicados. O titânio é um exemplo clássico. A oxidação do titânio ocorre imediatamente quando a superfície deste elemento é exposta ao ar ou à umidade. O óxido formado é geralmente o  $\text{TiO}_2$  e este apresenta baixo coeficiente de fricção em deslizamento (0,15-0,2). Além disso este óxido apresenta excelente adesão ao substrato de titânio bem como alta densidade<sup>(43)</sup>. Contudo, quando formado em condições normais ao ar, este óxido apresenta uma espessura bastante limitada (algumas dezenas de nanômetros). Assim, quando o carregamento normal é aumentado, o filme de óxido é fraturado e a superfície do titânio é exposta, podendo levar a um severo desgaste adesivo.

Até muito pouco tempo atrás, todos os tratamentos de superfície empregados às ligas de titânio encontraram como fator complicador a presença do filme de óxido na superfície. Um exemplo clássico é a eletrodeposição, na qual a adesão ineficiente da camada eletrodepositada ocorre devido à presença deste filme de óxido, que dificulta a perfeita ligação entre o revestimento e o substrato (outros tratamentos como a nitretação à plasma, intrinsecamente, apresentam características ("sputtering") que garantem a desestabilização do filme de óxido<sup>(44-54)</sup>).

Contudo, demorou-se a cogitar a possibilidade de exploração do filme de óxido como revestimento protetor contra o desgaste. Justamente, o filme de óxido de titânio apresenta boas propriedades tribológicas,. Entretanto, há o fator limitante, para carregamentos mais altos, que é a espessura deste filme e o fato do substrato ser macio. Assim, a oxidação da superfície do titânio, a alta temperatura, tem o potencial de formar filmes de óxidos de alguns micrometros de espessura, os quais podem garantir proteção à superfície do titânio, mesmo quando carregamentos mais elevados são empregados<sup>(55)</sup>.

A escolha dos parâmetros ótimos de tratamento de oxidação é de extrema importância para a formação de filmes de óxidos, não só espessos, mas de alta densidade e com forte adesão ao substrato<sup>(56)</sup>. Dong<sup>(55)</sup> afirma que significativos incrementos na resistência ao desgaste em deslizamento ("sliding wear") foram observados na oxidação da liga  $\alpha+\beta$  Ti-6Al-4V. O tratamento de oxidação do titânio não só forma uma camada de óxido de propriedades anti-fricção, mas também uma pequena zona de difusão de oxigênio ( $\sim 20\mu\text{m}$ ), a qual irá garantir a



sustentação mecânica ao óxido pelo substrato<sup>(57,58)</sup>.

Ainda que enormes incrementos na resistência ao desgaste tenham sido observados pelo tratamento de oxidação, existe um carregamento limite acima do qual ocorre a fratura da camada de óxido protetora. Justamente, para situações de baixa fricção, o ponto de máxima tensão cisalhante, abaixo da superfície, é dependente da carga aplicada ( ver equação 1). Assim, para maiores carregamentos, o ponto de máxima tensão se localizará abaixo da zona de difusão, isto é, no substrato "macio", levando ao escoamento plástico neste ponto, flexão e fratura da camada de óxido.

A fim de aumentar a espessura da zona de difusão de oxigênio no titânio e, portanto, aumentar a capacidade de sustentação de carga do substrato ("load bearing capacity"), o tratamento de difusão de oxigênio foi desenvolvido<sup>(59,60)</sup>. Contudo, vale lembrar que, embora espessas zonas de difusão possam ser formadas, a solução sólida de oxigênio em titânio apresenta a mesma limitada resistência ao desgaste que o titânio não tratado, de forma que um revestimento anti-fricção deve ser aplicado.

#### 4.5.3 O TRATAMENTO DE DIFUSÃO DE NÍQUEL

O tratamento de difusão de níquel apresenta potencial para modificar as características superficiais e, portanto, alterar as propriedades tribológicas do titânio e suas ligas, através da formação de intermetálicos do sistema Ti-Ni, bem como espessas zonas de difusão substitucionais. Estas microestruturas são formadas quando deposita-se uma camada de níquel sobre o titânio e promove-se a difusão deste elemento, em um forno à vácuo, por longos períodos de tempo a alta temperatura.

##### 4.5.3.1 O depósito de níquel

Diversas são as técnicas que podem ser utilizadas para obter-se o depósito de níquel, sendo que entre elas pode-se destacar os depósitos obtidos por "sputtering" (bombardeamento iônico), "electroless" (redução autocatalítica de sais de níquel) e eletrodeposição<sup>(61)</sup>. Devido à presença do óxido na superfície do titânio, problemas de adesão da camada depositada ao substrato podem levar a ineficiente difusão do níquel e a formação de microestruturas não homogêneas. No entanto, tanto as técnicas de "sputtering" quanto "electroless" apresentam características peculiares que tendem a desestabilizar este filme de óxido e promover uma adesão suficiente<sup>(62-67)</sup>.



## A ELETRODEPOSIÇÃO DE NÍQUEL

Ainda que as técnicas de “sputtering” e “electroless” promovam suficiente adesão ao substrato de titânio e a formação de microestruturas uniformes, há fatores limitantes tais como a espessura da camada no caso do “sputtering” e o custo para depósitos muito espessos na técnica de “electroless”, que justificam a utilização da eletrodeposição como forma de atingir a espessura final desejada da camada de níquel<sup>(68)</sup>.

No processo de eletrodeposição ocorre a passagem de corrente contínua entre dois eletrodos imersos em uma solução aquosa condutora de sais de níquel. O fluxo de corrente faz com que um dos eletrodos (ânodo) se dissolva e o outro eletrodo (cátodo) seja coberto por níquel. O níquel em solução está presente na forma de íons divalentes positivamente carregados ( $\text{Ni}^{++}$ ). Quando a corrente flui, os íons positivos reagem com dois elétrons e são convertidos a níquel metálico ( $\text{Ni}^0$ ), na superfície do cátodo. O contrário acontece no ânodo, onde o níquel metálico é dissolvido na forma de íons divalentes positivamente carregados, os quais entram para a solução. Os íons de níquel descarregados no cátodo são substituídos por aqueles formados no ânodo.

A descarga dos íons de níquel não é a única reação que pode ocorrer no cátodo. Uma pequena porcentagem da corrente é consumida na descarga de íons de hidrogênio da água. Este efeito reduz a eficiência catódica de deposição de níquel, pois a descarga de átomos de hidrogênio forma bolhas de hidrogênio gasoso na superfície do cátodo.

Sob condições normais de operação, a eficiência de dissolução do ânodo é 100% e íons hidroxila não são descarregados. Contudo, se o pH for muito alto, íons hidroxila podem ser descarregados preferencialmente à dissolução de níquel, ocorrendo a evolução de oxigênio. Sob tais circunstâncias, o ânodo de níquel torna-se passivo, cessando a dissolução.

A quantidade de níquel depositada no cátodo e a quantidade dissolvida no ânodo são diretamente proporcionais ao produto da corrente e do tempo (Lei de Faraday).

Os dados de eletrodeposição de níquel, compilados na tabela 1<sup>(69)</sup>, foram calculados assumindo que a eficiência catódica é de 95,5%, que é o valor normalmente encontrado para a maior parte das soluções de eletrodeposição de níquel. Por esta tabela, pode-se estimar o tempo necessário para a deposição de uma espessura específica de níquel sob uma específica densidade de corrente. Se o processo de deposição for operado a  $5\text{A/dm}^2$ , por exemplo, são necessários 20 minutos para depositar uma camada de  $20\mu\text{m}$  de níquel.

**Tabela 1 – Dados de eletrodeposição de níquel<sup>(69)</sup>.**

	Tempo (min.) para obter o depósito a densidade de corrente (A/dm <sup>2</sup> )							
Depósito (μm)	0.5	1	1.5	2	3	4	5	6
2	20	10	6.8	5.1	3.4	2.6	2.0	1.7
4	41	20	14	10	6.8	5.1	4.1	3.4
6	61	31	20	15	10	7.7	6.1	5.1
8	82	41	27	20	13	10	8.2	6.8
10	100	51	34	26	17	13	10	8.5
12	120	61	41	31	20	15	12	10
14	140	71	48	36	24	18	14	12
16	160	82	54	41	27	20	16	14
18	180	92	61	46	31	23	18	15
20	200	100	68	51	34	26	20	17
40	410	200	140	100	68	51	41	34

Os dados da tabela 1 fornecem valores estimados médios para as espessuras das camadas depositadas. A espessura real obtida, para um caso específico, depende da uniformidade de distribuição da densidade de corrente e, muitas vezes, ajustes devem ser feitos.

A tabela 2<sup>(69)</sup> apresenta três soluções diferentes para a eletrodeposição de níquel. A solução denominada como semibrilhante é utilizada para fins decorativos. As duas outras soluções, níquel Watts e sulfamato de níquel, são utilizadas para aplicações de engenharia. As soluções de sulfamato de níquel são amplamente empregadas devido à possibilidade de utilização de baixas densidades de corrente (garantia de depósitos densos e de espessura uniforme) e devido ao superior “throwing power”. “Throwing power” é a relação entre a distribuição de corrente e a uniformidade de espessura dos depósitos. Esta propriedade é uma medida da extensão a qual a solução produzirá depósitos mais uniformes.



**Tabela 2 – Composição química, condições de operação e propriedades mecânicas das soluções de eletrodeposição de níquel<sup>(69)</sup>.**

<b>Composição (g/l)</b>	<b>Níquel Watts</b>	<b>Sulfamato de níquel</b>	<b>Semibrilhante</b>
Sulfato de níquel $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	225 a 400	---	300
Sulfamato de níquel $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$	---	300 a 450	---
Cloreto de níquel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30 a 60	0 a 30	35
Ácido bórico $\text{H}_3\text{BO}_3$	30 a 45	30 a 45	45
<b>Condições de operação</b>			
Temperatura, °C	44 a 66	32 a 60	54
Agitação	ar ou mecânica	ar ou mecânica	ar ou mecânica
Densidade de corrente, A/dm <sup>2</sup>	3 a 11	0.5 a 30	3 a 10
Ânodo	níquel	níquel	níquel
pH	2 a 4.5	3.5 a 5.0	3.5 a 4.5
<b>Propriedades mecânicas</b>			
Resistência à tração, Mpa	345 a 485	415 a 610	---
Elongação, %	10 a 30	5 a 30	8 a 20
Dureza, $\text{HV}_{0.01}$	130 a 200	170 a 230	300 a 400
Tensões residuais, MPa	125 a 210 (trativa)	0 a 55 (trativa)	35 a 200 (trativa)

Uma pequena quantidade de cloreto de níquel é, usualmente, adicionada à solução de sulfamato de níquel para minimizar a passivação do ânodo, bem como aumentar a condutividade e a uniformidade da espessura do depósito. O ácido bórico é também adicionado para manter estável o pH da solução. Agentes tensoativos (wetting agents), formulados especificamente para soluções de deposição de níquel, são quase sempre adicionados para controlar pites devido à adesão de bolhas de ar ou hidrogênio. Estes agentes reduzem a tensão superficial da solução de deposição, evitando a adesão de tais bolhas à superfície do cátodo.

#### O PROCESSO DE LIMPEZA

Os processos de limpeza usados para a remoção de contaminantes são variados e a sua eficiência depende do grau de exigência de uma aplicação específica. Estes processos de limpeza e acabamento para o titânio e suas ligas são similares aos processos empregados em outros metais<sup>(70)</sup>. Geralmente uma camada grosseira de óxido resultante de operações de trabalho a quente (carepa) é removida por algum processo mecânico ou por banho de sais. Depois da remoção da carepa, um tratamento adicional, mecânico ou químico, é aplicado para a remoção da camada metálica dura e rica em oxigênio (“alpha case”) situada abaixo da carepa, de forma a evitar trincas durante operações subsequentes. Filmes pesados de graxa e óleo, resultantes do trabalho a frio, são removidos por uma solução alcalina ou cáustica, seguido por ataque por ácido (“pickling”). Para a remoção de impurezas ou óleos leves, uma limpeza por detergente, solvente ou desengraxe a vapor é, geralmente, empregada.



## A ATIVAÇÃO QUÍMICA

A etapa de ativação química é, usualmente, realizada com a utilização de um ácido ou solução ácida com a intenção de remover impurezas inorgânicas, óxidos ou filmes superficiais. O ácido ou solução ácida utilizado depende do tipo de substrato a ser revestido (depositado).

### 4.5.3.2 A difusão de níquel

Uma vez depositada a camada de níquel, promove-se a difusão deste elemento para o interior do substrato de titânio através da aplicação de alta temperatura e longos períodos de tempo. Esta etapa é realizada em um forno à vácuo para que o oxigênio não interfira na difusão. Diferentes intermetálicos do sistema Ti-Ni (Figura 21) podem ser formados, bem como zonas de difusão substitucional que podem atingir centenas de microns de profundidade.

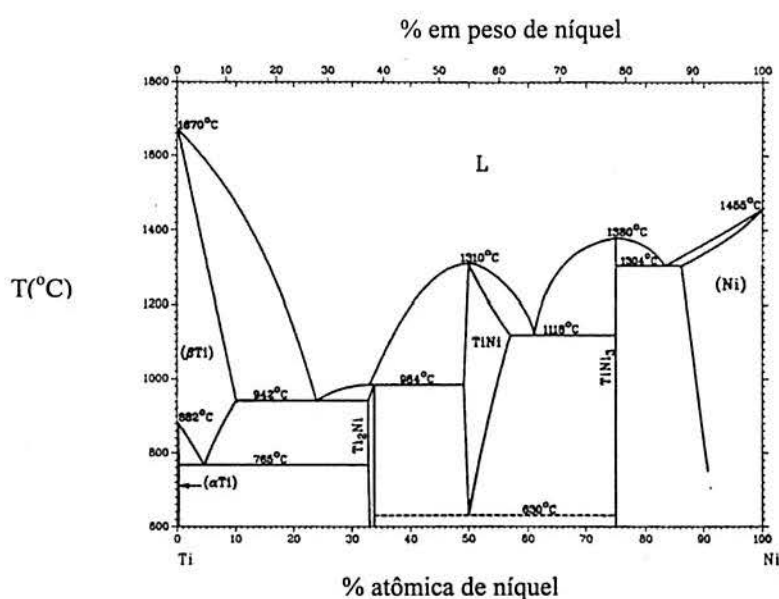


Figura 21 - Diagrama de fases do sistema Ti-Ni<sup>(71)</sup>.

O diagrama de fases apresentado na Figura 21 é de particular interesse porque as ligas com a propriedade denominada de efeito memória (“shape memory effect”) que são baseadas no intermetálico TiNi. Além deste, os intermetálicos Ti<sub>2</sub>Ni e TiNi<sub>3</sub> também podem ser formados.

Algumas características gerais deste sistema estão apresentadas abaixo.

- A máxima solubilidade do Ni no Ti-α e Ti-β é de, aproximadamente, 0,2 e 10%, respectivamente.
- A máxima solubilidade do Ti no Ni é de, aproximadamente, 13,8%.
- O intermetálico Ti<sub>2</sub>Ni possui uma estrutura cristalina cúbica de face centrada com 96 átomos

por célula unitária. Este intermetálico é formado por uma reação peritética a 984 °C.

- O intermetálico TiNi possui uma estrutura cristalina tipo CsCl. A faixa de homogeneidade do TiNi é de 49,5 a 57% de níquel atômico.
- O TiNi<sub>3</sub> possui uma estrutura hexagonal de empacotamento fechado e é uma das fases formadas a partir de fase líquida por uma reação eutética a 1034°C.

Existem poucos dados a respeito dos intermetálicos Ti<sub>2</sub>Ni e TiNi<sub>3</sub>. Já para o TiNi é grande o número de publicações, devido à propriedade de efeito memória e pseudoelasticidade. Inclusive, existe literatura que descreve o comportamento tribológico destas ligas. Desta forma, uma rápida revisão das características destas ligas será apresentada, com especial atenção às propriedades de desgaste.

### O INTERMETÁLICO TiNi

Tamanho é o interesse por este material, que diversas ligas foram formuladas com base neste intermetálico. Estas ligas são caracterizadas pelo efeito memória e pela propriedade de pseudoelasticidade. Entre os diversos materiais que apresentam o efeito memória, as ligas TiNi são as mais famosas e as únicas que são exploradas comercialmente<sup>(72,73)</sup>. Este fato se deve as boas propriedades de resistência, ductilidade e resistência à fadiga que estas ligas apresentam. Além das propriedades mecânicas, diversos autores tem comentado sobre as ótimas propriedades de desgaste<sup>(74-82)</sup>, especialmente em erosão, bem como a respeito da excelente resistência à corrosão, o que faz com que estas ligas possam ser aplicadas em “tribosistemas” que operam em ambientes ou atmosferas agressivas (corrosivas).

Diversas são as aplicações encontradas para estes materiais e estas podem ser divididas em dois grupos, isto é, aquelas que utilizam o material diretamente como em aplicações médicas e aquelas em que estes materiais são empregados como revestimentos. Justamente, a utilização destas ligas na forma de revestimentos se justifica pelo alto custo e pela grande fragilidade em seções espessas. Na forma de revestimentos, estas ligas encontram aplicação em bombas hidráulicas, hidroturbinas e máquinas que trabalham com fluídos em geral<sup>(79)</sup>.

Pode-se definir o efeito memória como o retorno à forma original após um material experimentar deformação e um aquecimento acima de uma dada temperatura. Os materiais convencionais, sob carregamento, experimentam deformação elástica e, então, plástica até a falha. Para aços, em geral, a deformação elástica máxima é da ordem de 0,2%. A deformação elástica é reversível, mas a plástica não. No regime plástico ocorre a geração de defeitos cristalinos, tais como discordâncias e o material deforma-se definitivamente. As ligas com efeito



memória apresentam o mesmo regime elástico e, então, uma deformação “plástica” que pode ser recuperada com o descarregamento e aquecimento. Nestas ligas, até um certo nível de deformação (máximo de 17%, o que depende da composição química e tratamento térmico), não ocorre a deformação plástica real permanente (geração de defeitos cristalinos).

Uma outra característica que estas ligas podem apresentar, além do efeito memória, é a propriedade de pseudoelasticidade. O efeito memória, como descrito, é a recuperação da deformação “plástica”, após descarregamento e aquecimento acima de uma determinada temperatura. Já a pseudoelasticidade é a reversão da deformação, simplesmente pelo alívio da carga aplicada, sem a necessidade de aquecimento.

Nas ligas TiNi, três fases podem estar envolvidas nas transformações e retransformações que caracterizam o efeito memória e a pseudoelasticidade. Existe uma fase austenítica a alta temperatura, de estrutura cúbica de corpo centrado, chamada “B<sub>2</sub>”(β); uma fase romboédrica “R” intermediária e uma fase martensítica monolítica “M<sub>19</sub>”. Normalmente refere-se somente as fases “B<sub>2</sub>” e “M<sub>19</sub>”. Assim, quatro temperaturas são estabelecidas.

- A<sub>f</sub> = Temperatura final de transformação austenítica
- A<sub>s</sub> = Temperatura de início de transformação austenítica
- M<sub>s</sub> = Temperatura de início de transformação martensítica
- M<sub>f</sub> = Temperatura final de transformação martensítica

Na Figura 22 mostra-se a curva tensão versus deformação de uma liga TiNi. Pode-se observar que a liga experimental, inicialmente, uma deformação elástica e, então, uma deformação “plástica”. Quando o carregamento é removido, não somente a deformação elástica, mas também a “plástica” desaparece. Este comportamento se deve a propriedade de pseudoelasticidade<sup>(74)</sup>.



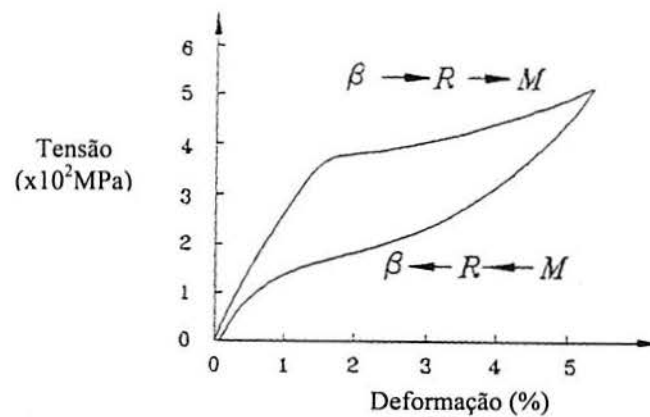


Figura 22 – Curva tensão contra deformação típica de uma liga TiNi<sup>(74)</sup>.

A composição química da liga TiNi determina todas as temperaturas de transformação observadas, bem como a microestrutura final obtida<sup>(77)</sup>.

A figura 23 relaciona a temperatura de transformação martensítica “M<sub>S</sub>” com o conteúdo de níquel da liga TiNi.

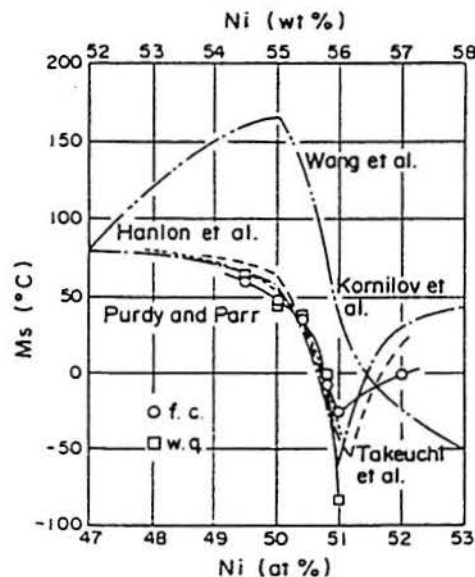


Figura 23 – Relação entre a temperatura de transformação M<sub>S</sub> e o conteúdo de Ni da liga<sup>(77)</sup>.

Assim, dependendo da composição da liga, as duas microestruturas podem ser obtidas, isto é, austenita e martensita. Estas duas microestruturas apresentam comportamento diferenciado em deformação<sup>(77)</sup>. Na deformação da liga TiNi, perto da temperatura M<sub>S</sub>, uma grande porcentagem da deformação pode ser acomodada pelo processo associado com a martensita, sendo que os detalhes do mecanismo de deformação dependem da relação entre a temperatura de deformação

( $T_d$ ) e as temperaturas de transformação austenítica e martensítica. Assim, três são os regimes de deformação que podem ocorrer<sup>(82)</sup>.

- (i)  $T_d < M_f \rightarrow$  Uma considerável porcentagem inicial de deformação resulta de uma combinação de crescimento induzido por tensão da martensita com orientação favorável à direção de carregamento as custas de outras menos favoráveis, bem como da migração de contorno de maclas dentro das martensitas.
- (ii)  $M_s < T_d < A_s \rightarrow$  Nesta faixa de temperatura, a deformação leva a formação de martensita induzida por tensão e esta permanece estável, mesmo após o descarregamento.
- (iii)  $A_f < T_d < M_d \rightarrow$  Para esta situação a martensita induzida no carregamento é instável na ausência de tensão, de forma que, no descarregamento, esta reverterá à austenita. ( $M_d$  é a máxima temperatura a qual a martensita pode ser induzida por tensão).

Para uma temperatura de deformação entre  $M_f$  e  $M_s$ , o mecanismo de deformação será uma combinação dos casos (i) e (ii).

O efeito memória é observado quando ocorre deformação a temperaturas correspondentes aos regimes (i) e (ii) e, então, aquecimento acima de  $A_f$ . A propriedade de pseudoelasticidade ou “superelasticidade” é observada na faixa de temperatura relativa ao item (iii).

Se a deformação ocorrer acima de  $M_d$ , a tensão necessária para induzir a transformação martensítica é tão alta que a deformação plástica real (geração de defeitos cristalinos) ocorre antes. Este mecanismo de geração de defeitos cristalinos faz com que ocorra a presença de deformação residual irreversível, após o descarregamento, e esta aumenta com o aumento da temperatura de deformação ( $T_d$ ).

Até agora observou-se o comportamento em deformação das ligas TiNi sob carregamento monotônico. Contudo, grande parte das aplicações envolve algum tipo de carregamento cíclico que acaba alterando o comportamento em deformação destes materiais, sendo que as seguintes características gerais podem ser observadas com o aumento do número de ciclos<sup>(80)</sup>.

- (i) a deformação residual ou permanente aumenta.
- (ii) a tensão crítica para induzir a transformação martensítica diminui.
- (iii) a histerese de tensão ou deformação torna-se menor.

Os efeitos acima apontados, observados com o carregamento cíclico, foram, cuidadosamente estudados por Miyazaki et al<sup>(80)</sup>, que concluíram que tais efeitos ocorrem durante a transformação martensítica induzida por tensão e não no regime propriamente elástico. Estes autores observaram que as regiões de transformação martensítica são as mesmas sob o carregamento cíclico.

Contudo, com o descarregamento, o número de placas de martensita residual (não retransformada com o descarregamento) aumenta com o aumento do número de ciclos. Desde que estas martensitas se localizam perto dos contornos de grão, a causa para permanecerem após o descarregamento é, provavelmente, devido ao campo de tensões formado pelo “escorregamento” (deformação plástica real). Esta deformação plástica real e as martensitas residuais são as responsáveis pela deformação residual não recuperável observada com o carregamento cíclico. Eles também notaram que as placas de martensita residuais são do mesmo tipo que as induzidas por tensão. Este fato indica que o campo de tensões, formado perto dos contornos de grão, é do mesmo tipo que a tensão aplicada, de forma que este campo de tensões toma parte na tensão total necessária para induzir a transformação martensítica. Este efeito causa a queda da tensão crítica a ser aplicada (tensão cíclica) para induzir tal transformação.

O fato de que não está ocorrendo somente deformação recuperável mas também está ocorrendo deformação plástica real, explica a observação da diminuição da histerese de deformação.

Um último comentário a ser traçado, que será mais amplamente explorado na próxima seção, é a respeito da composição química do intermetálico TiNi. Para composições diferentes de 55% em peso, partículas de segunda fase podem precipitar<sup>(77,81)</sup>, o que terá influência direta nas propriedades de efeito memória e pseudoelasticidade.

#### O DESGASTE DA LIGA TiNi

Além do efeito memória e da propriedade de pseudoelasticidade, as ligas TiNi também caracterizam-se por apresentarem alta resistência ao desgaste<sup>(74,77)</sup>. Diversos investigadores estudaram o comportamento destes materiais em diferentes modos de desgaste e comparando os resultados com ‘tribomateriais’ convencionais, tais como aços e ligas a base de níquel e cobalto. Observou-se que as ligas TiNi apresentam melhor resposta, especialmente em desgaste erosivo<sup>(83)</sup>. Além disso, estas ligas são também muito resistentes à corrosão, o que faz com que estas possam ser utilizadas em tribosistemas que operem em atmosferas agressivas (corrosivas). Esta é a razão porque, muitas vezes, o desempenho destes materiais em desgaste é comparada à performance de aços inoxidáveis<sup>(78)</sup>.

Muitas vezes, de uma forma não muito correta, avalia-se a performance em desgaste de um certo material em função da dureza. Contudo, esta propriedade não é o fator responsável pela alta resistência ao desgaste das ligas TiNi, desde que esta propriedade é relativamente baixa se comparada com materiais convencionais resistentes ao desgaste. A dureza das ligas TiNi está na



faixa de 200 a 500HV, dependendo da composição química e tratamento térmico. Esta faixa de dureza é duas a três vezes menor do que os tribomateriais convencionais<sup>(74)</sup>.

Atribui-se que a alta resistência ao desgaste das ligas TiNi está associada a sua propriedade especial de deformação, isto é, a pseudoelasticidade. Com base nesta propriedade, várias são as causas para explicar o desempenho sob desgaste destas ligas<sup>(74)</sup>.

- (i) sob carregamento, a superfície da liga TiNi entra em contato com outra superfície. A área de contato aumenta com o aumento da deformação causada pela transformação martensítica (liga austenítica) ou pelo rearranjo da martensita (liga martensítica). Este aumento na área de contato diminui a tensão de contato, reduzindo a perda por desgaste. Ao contrário da deformação plástica real, as deformações pseudoelásticas não geram prejuízos permanentes (discordâncias) e desaparecem quando o carregamento é removido.
- (ii) quando o processo de desgaste ocorre sob uma força de impacto, a energia de impacto pode ser absorvida pela liga TiNi devido ao seu comportamento tipo elastômero (pseudoelasticidade). Quando o desgaste ocorre em um modo abrasivo de alta tensão, a pseudoelasticidade pode ajudar a acomodar as tensões pela geração de deformação “plástica” recuperável diminuindo, assim, a perda de massa.
- (iii) a transformação de fase martensítica nas ligas TiNi é um processo associado com a liberação e absorção de calor. Durante o processo de desgaste, a fase  $B_2$  ( $\beta$ -austenita) transforma-se para martensita  $M_{19}$  (martensita), devido à tensão causada pelo contato das asperezas e calor de transformação é liberado. Após a passagem de uma aspereza (superfície) sob a outra, a martensita pode absorver o calor de fricção e isto favorece a transformação reversa. A austenita recuperada pode tomar parte de uma nova transformação induzida por tensão, acentuando a pseudoelasticidade do material e diminuindo as perdas por desgaste.

Ainda que as ligas TiNi, se comparadas a outros materiais convencionais, apresentem excelentes propriedades tribológicas, dentro destas ligas, as propriedades são afetadas pela microestrutura. Richman et al<sup>(85)</sup> afirmam que uma melhor performance em desgaste é observada para as ligas austeníticas.

Como brevemente comentado, existe a possibilidade de precipitação de partículas de segunda fase nas ligas TiNi, para composições diferentes de 55% em peso (50% atômico) de níquel<sup>(75,77,81)</sup>. Para ligas ricas em níquel, pode ocorrer a precipitação de  $TiNi_3$ , enquanto que ligas com menor conteúdo deste elemento podem apresentar a formação de  $Ti_2Ni$ .

Na Figura 24 ilustra-se a influência do conteúdo de níquel sobre a resistência à erosão de

ligas TiNi, para as condições de 10 e 30 minutos de impacto do jato de água. A erosão foi avaliada em função da profundidade erodida. É evidente a influência do teor de níquel, indicando uma região bem estreita de mínima erosão para conteúdos de níquel na faixa de 55-56,5% em peso. Um rápido aumento da erosão é observado para conteúdos de níquel menores e um gradual aumento da erosão para maiores quantidades deste elemento.

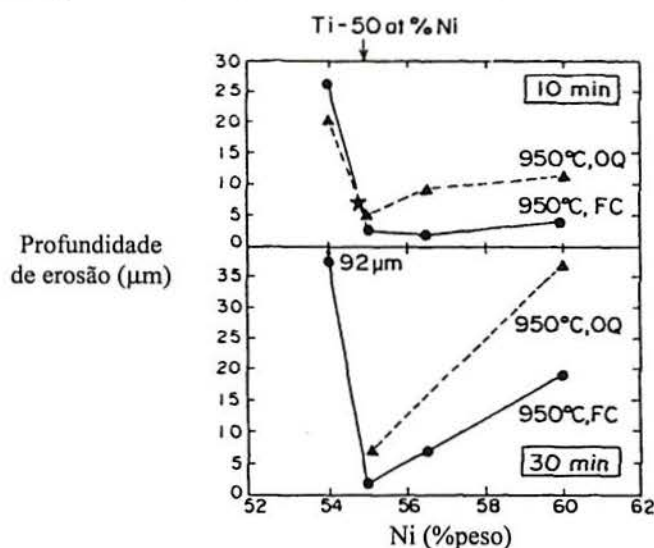


Figura 24 – Resistência à erosão de ligas TiNi em função do conteúdo de Ni<sup>(77)</sup>.

Sabendo-se que a dureza definitivamente não é um fator determinante na resistência ao desgaste das ligas TiNi, assume-se que a microestrutura é quem controla tal propriedade.

Para as ligas com teor de níquel menor do que 55% em peso, Shida e Sugimoto<sup>(77)</sup> evidenciaram que a microestrutura é dúplex com a fase TiNi contida na fase Ti<sub>2</sub>Ni, ficando evidente que esta última fase trincou devido à força do jato de água, que causou perda de massa através da interconecção das trincas. Neste caso, a contínua precipitação da fase frágil (Ti<sub>2</sub>Ni) foi a causa da acentuada erosão.

Para conteúdos de níquel maiores do que a faixa de 55-56,5% em peso, novamente observa-se apreciável prejuízo por desgaste erosivo. Contudo, a precipitação da fase secundária (TiNi<sub>3</sub>) ocorreu na matriz de TiNi de uma forma bastante discreta, duvidando-se que esta tenha sido a razão direta do comportamento em erosão. Sabe-se que a notável resistência ao desgaste das ligas TiNi se deve a especial propriedade de pseudoelasticidade. Esta propriedade pode ser comparada ao comportamento de elastômeros em deformação. A borracha pode se deformar, elasticamente, para enormes deformações e esta recupera, perfeitamente, tal deformação após o descarregamento. Quando a borracha é carregada a um certo nível, esta é deformada não só localmente, mas também sob uma grande área adjacente. Esta vasta área de deformação exerce



um alívio da deformação local. Esta pode ser a razão para a boa resistência à erosão da borracha quando a sua superfície é carregada normalmente. Contudo, na liga com alto teor de níquel, devido à precipitação de  $\text{TiNi}_3$ , ocorre grande aumento de dureza e apreciável aumento do módulo de elasticidade. Devido à presença das duras partículas de precipitados, esta liga encontra dificuldades para se deformar elasticamente, para uma vasta área adjacente, como acontece com a borracha e com as ligas  $\text{TiNi}$  com ótimo conteúdo de níquel (55-56.5% em peso). Assim, toda a energia de deformação é concentrada no ponto de carregamento, causando pronunciada erosão.

#### 4.5.4 OS TRATAMENTOS DÚPLEX

Ainda que diversas técnicas de engenharia de superfície tenham encontrado sucesso como resultado de progressos obtidos na adesão dos revestimentos, falhas catastróficas prematuras destas finas camadas anti-fricção ocorrem quando estas são submetidas a altos carregamentos. A deformação plástica do substrato de titânio (o titânio apresenta baixa tensão de escoamento e baixo módulo de elasticidade) leva à flexão e fratura dos revestimentos. Consequentemente, finas camadas anti-fricção para ligas de titânio são somente adequadas para componentes sujeitos a desgaste sob carregamentos leves a moderados<sup>(84)</sup>. Assim, a fim de suportar altas tensões de contato, como em componentes de engenharia em geral (engrenagens por exemplo), os processos de engenharia de superfície de grande penetração (formação de profundas zonas de difusão) devem ser aplicados. Contudo, não existe tratamento térmico que cause aumento de dureza, nas ligas de titânio, comparável à transformação martensítica em ligas ferrosas. Além disso, tem-se observado que ainda que se consiga obter profundas camadas endurecidas, como aquelas obtidas por “laser ou electron beam alloying”, as ligas de titânio ainda apresentarão o mesmo pobre comportamento tribológico de ligas não tratadas, mesmo para leves carregamentos<sup>(116)</sup>. A figura 25 apresenta a situação atual em termos de capacidade de sustentação de carga (“load bearing capacity”) em função da aplicação (razão de deslizamento por rolamento) das diversas técnicas de engenharia de superfície.



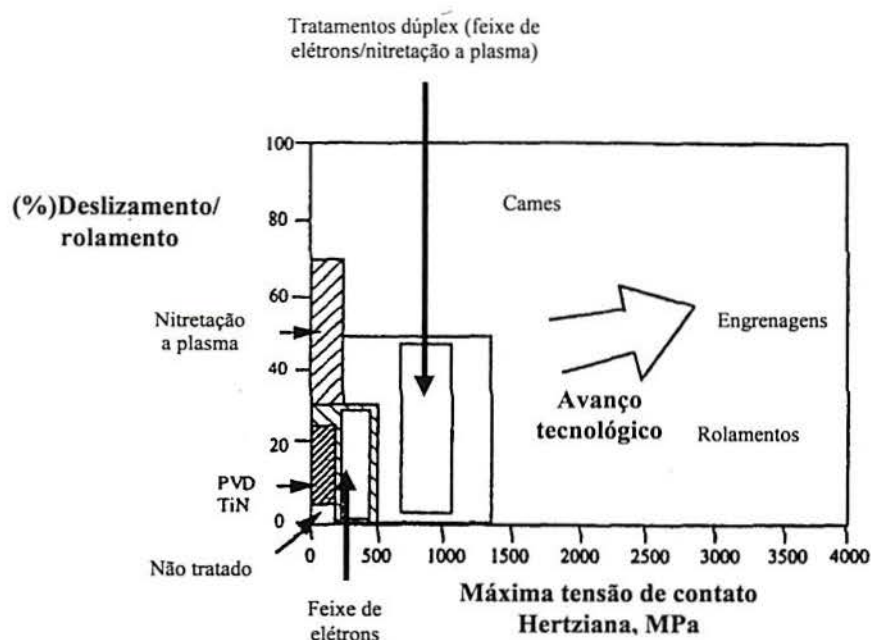


Figura 25 – Situação atual da capacidade de sustentação de carga das diversas técnicas de engenharia de superfície em função da aplicação (razão de deslizamento por rolamento)<sup>(59)</sup>.

Desta forma, existe a necessidade do desenvolvimento de técnicas de engenharia de superfície dúplex para as ligas de titânio. De fato, estas técnicas são, tecnologicamente e economicamente, mais atraentes do que para as ligas ferrosas, visto que as ligas de titânio, geralmente, são caracterizadas por baixa tensão de escoamento e módulo de elasticidade.

Diversos tratamentos dúplex, isto é, tratamentos que envolvem duas etapas, tem sido propostos. Geralmente, pode-se dizer que estes tratamentos tem como objetivo combinar os efeitos positivos de dois processos diferentes, a fim de formar uma espessa zona de difusão e uma camada superficial com características anti-fricção, de forma que o conjunto possa ser utilizado em aplicações onde altas cargas são impostas. Assim, um material duro e resistente ao desgaste é formado na superfície e a espessa zona de difusão endurecida garante sustentação para esta camada superficial<sup>(86)</sup>.

Como comentado, os tratamentos de “laser e electron beam alloying” tem o potencial de formar espessas zonas de difusão (0,5-1,0mm), mas as características superficiais, em desgaste, são tão pobres quanto o titânio não tratado. Já os processos de nitretação a plasma e PVD-TiN modificado (NITRON) formam camadas com excelentes características tribológicas, mas não exibem zonas de difusão com espessura suficiente para suportar aplicações onde altas tensões de contato estejam envolvidas, como em engrenagens. Assim, a combinação destes dois tratamentos

("laser ou electron beam alloying" com nitretação a plasma ou NITRON) pode resultar em um conjunto que suporte altos carregamentos<sup>(3)</sup>.

Outras combinações tem sido propostas, tais como a difusão de oxigênio e a deposição do revestimento DLC. Dong<sup>(59)</sup> afirma ter observado incrementos por fatores de 2,5 a 5 para medidas do "load bearing capacity" estático e dinâmico, quando comparados com a simples deposição de DLC no titânio. Estes resultados podem ser explicados em termos da zona de difusão de oxigênio formada, a qual gera um gradiente mais suave de dureza entre o duro DLC e o substrato de titânio, o qual garante sustentação mecânica ao revestimento DLC.

O tratamento de difusão de níquel tem o potencial de formar espessas zonas de difusão que, após adequado tratamento térmico, podem ser "endurecidas" para centenas de microns de profundidade. Por exemplo, a difusão de níquel na liga Timetal 550 a temperatura de 900°C por 40h, seguida por solubilização a 930°C, resfriamento em óleo e envelhecimento a 500°C por 14h, forma uma zona de difusão endurecida de 400µm<sup>(42)</sup>. A correta escolha da espessura de níquel eletrodepositada fará com que nenhuma camada de intermetálico permaneça na superfície após a difusão, de forma que, após o tratamento térmico, o corpo de prova possa ser, imediatamente, submetido ao depósito de TiN ou DLC, por exemplo.

Os processos de deposição de TiN por PVD tradicionais empregam relativas baixas temperaturas de tratamento (300-500°C) por poucas horas (2-3h). Assim não espera-se que prejuízos à zona de difusão sejam observados. Contudo, estes processos são caracterizados por pobre adesão ao substrato de titânio. Já o processo NITRON, o qual forma camadas de TiN de forte adesão ao substrato, emprega um ciclo térmico onde relativas altas temperaturas são impostas (700°C), o que levaria ao recozimento da zona de difusão.

Os revestimentos de DLC tem grande potencial de aplicação em tratamentos dúplex combinados com o tratamento de difusão de níquel. Contudo, devido à presença do filme de óxido na superfície do titânio, problemas de adesão podem ser decisivos. Entretanto, novos processos tem sido desenvolvidos na deposição de revestimentos de DLC em titânio. Alguns destes podem incorporar "sputtering" da superfície antes da deposição propriamente dita, bem como a deposição de multicamadas de estequiometrias diferentes, detalhes que podem levar a incremento da adesão<sup>(59)</sup>.

Por último, mas não esgotando as possíveis combinações, pode-se propor o tratamento dúplex que combina o tratamento de difusão de níquel com a oxidação térmica. Neste tratamento, uma camada de óxido de propriedades anti-fricção é formada na superfície, abaixo da qual existe



uma zona de difusão endurecida de níquel em titânio que garante sustentação mecânica. Obviamente a adesão da camada de óxido ao substrato não é um problema, mas, novamente, o ciclo térmico envolvido na oxidação pode levar ao recozimento da dura zona de difusão.

Concluindo, afirma-se que, ainda que alguns tratamentos tenham encontrado sucesso a uma certa extensão, a engenharia de superfície do titânio e suas ligas é um assunto bastante complexo. A complexidade deste tema deve-se a três fatores basicamente. (i) A grande reatividade superficial do titânio, que promove a formação de um óxido, instantaneamente, quando a superfície metálica é exposta ao ar ou mesmo a soluções aquosas, limita a adesão de revestimentos, bem como em um ambiente tribológico e com a fratura desta camada de óxido, promove alto coeficiente de fricção e severo desgaste adesivo; (ii) A relativa baixa dureza do substrato não garante sustentação mecânica aos possíveis revestimentos ou camada de compostos anti-fricção, o que, sob carregamento normal, leva à flexão e fratura de tais camadas a relativas baixas cargas aplicadas; (iii) As baixas taxas de difusão tanto intersticial como substitucional, no reticulado cristalino do titânio, fazem com que altas temperaturas de tratamento sejam necessárias para que uma considerável difusão ocorra, de forma comprometedora às propriedades do substrato, principalmente quanto a resistência à fadiga.

A fim de exemplificar a complexidade deste tema, é interessante descrever, brevemente, e comparar com o titânio, algumas características da engenharia de superfície de outros materiais. É de grande sucesso a deposição de TiN por PVD em aços ferramenta. Uma vez preparada a superfície para a deposição, não ocorre uma acentuada oxidação da superfície como ocorre no titânio e, após depositado, é forte a adesão da camada de TiN ao substrato. Além disso, os aços ferramenta, após adequado tratamento térmico, apresentam alta dureza, o que garante sustentação mecânica ao duro depósito de TiN.

A nitretação a plasma dos aços ferramenta também encontra grande aplicação. Para esta situação, acredita-se que a melhor performance ocorra quando não existe a formação de uma camada de compostos, mas somente uma zona de difusão de alta dureza com precipitação de nitretos. O incremento de dureza observado na zona de difusão garante um grande aumento da resistência ao desgaste e da vida em serviço da ferramenta. Além disso, devido a maior mobilidade do nitrogênio no ferro (difusão mais acentuada), baixas temperaturas e tempos mais curtos de tratamentos podem ser empregados, o que garante a integridade das propriedades mecânicas do substrato bem como uma reduzida rugosidade superficial.

Como último exemplo pode-se citar a engenharia de superfície de aços inoxidáveis



austeníticos. Assim como o titânio, estes materiais formam um filme de óxido quando expostos ao ar (resistência à corrosão). Além disso, estes aços são muito mais "macios" do que o titânio (~200HV). Contudo, a nitretação a plasma destes materiais é bastante efetiva, com grande aumento do comportamento tribológico. As razões para esta observação podem ser descritas como segue. Ao contrário do titânio, a explicação para a pobre performance em desgaste do aço inoxidável deve-se, basicamente, a sua baixa dureza e grande ductilidade e não (como foi visto em seções anteriores, os prejuízos de desgaste estão associados à deformação plástica), exatamente devido às propriedades superficiais, como ocorre para o caso do titânio. Assim, com a nitretação a plasma, por exemplo, ocorre a formação de uma zona de difusão que pode atingir dezenas de microns de profundidade e alta dureza, o que garante grande aumento da resistência ao desgaste, ainda que as custas de uma certa redução da resistência à corrosão. A queda da resistência à corrosão ocorre devido à precipitação de nitretos de cromo, o que pode acabar reduzindo o teor de cromo da matriz, nas áreas adjacentes aos precipitados, para teores abaixo dos 12% (em peso) mínimos para garantia de resistência à corrosão. Contudo, um novo tratamento<sup>(87)</sup> tem sido proposto. Neste tratamento, a nitretação à plasma é realizada a baixa temperatura, o que leva à formação de uma pseudo-camada branca de alta dureza e livre de precipitação, conferindo grande aumento da resistência ao desgaste e equivalente resistência à corrosão de um material não tratado. Na verdade esta suposta camada branca se constitui de austenita saturada em nitrogênio ou carbono<sup>(88)</sup>. O grande aumento de dureza observado ocorre devido a uma importante distorção do reticulado causada pela grande quantidade de nitrogênio em solução sólida e a preservação da resistência à corrosão deve-se à ausência de precipitação de nitretos. Assim como nos aços ferramenta, baixas temperaturas são necessárias para a promoção de importante difusão nos aços inoxidáveis, de forma que não espera-se que importantes modificações das propriedades do material base sejam observadas pelos tratamentos empregados.

#### **4.6 O TRATAMENTO TÉRMICO**

Ainda que o tratamento térmico deva ser empregado para promover o aumento de resistência (endurecimento) da zona de difusão de níquel, bem como recuperar as propriedades mecânicas originais do substrato deterioradas por exposição a alta temperatura por longos períodos de tempo, este é um assunto complexo que foge a este trabalho de investigação. Contudo, serão traçados alguns comentários pertinentes às decisões tomadas quanto a escolha dos parâmetros dos tratamentos de solubilização e envelhecimento utilizados.

Nenhuma resposta em termos de aumento de resistência é esperada quando as fases que compõem as diferentes microestruturas estejam perto do equilíbrio antes do envelhecimento<sup>(89-98)</sup>. De fato, é indispensável a presença de fases fora do equilíbrio, tais como as martensitas ou a fase- $\beta$  metaestável (retida), para que estas, durante o envelhecimento, se decomponham e causem aumento de resistência<sup>(99-107)</sup>.

Quanto mais próxima for a temperatura de solubilização da temperatura beta-transus (temperatura de transformação alotrópica), maior é a quantidade de fase beta estabilizada, sendo que acima desta temperatura, é de 100% a fração volumétrica desta fase<sup>(108)</sup>. O rápido resfriamento da temperatura de solubilização causa a transformação da fase beta para as diferentes martensitas ( $\alpha'$ ,  $\alpha''$  ou  $\alpha'''$ ) ou a retenção desta fase na forma metaestável, o que vai depender da taxa de resfriamento e da composição química da liga<sup>(109)</sup>. Somente com o envelhecimento é que ocorre aumento de resistência, através da decomposição das martensitas ou da fase- $\beta$  retida<sup>(109)</sup>.

Para cada liga, existem parâmetros otimizados dos tratamentos de solubilização e envelhecimento que combinam o melhor conjunto de propriedades de resistência, ductilidade e tenacidade. A tabela 3 apresenta estes parâmetros de tratamento térmico para as ligas  $\alpha+\beta$  Timetal 550 e 551 e para a liga beta 10-2-3<sup>(110-123)</sup>.

**Tabela 3 – Parâmetros otimizados de tratamento térmico para as ligas estudadas (\* para cada 25mm de espessura)<sup>(119)</sup>.**

Liga	Solubilização	Envelhecimento
Timetal 550	935°C/1h*	500°C/24h
Timetal 551	970°C/1h*	500°C/24h
Timetal 10-2-3	760°C/1h*	510°C/8h

#### **4.7 A CORROSÃO DO TITÂNIO E SUAS LIGAS**

O titânio e suas ligas foram, originalmente, desenvolvidos para aplicações aeroespaciais, nas quais a sua alta razão resistência/densidade compensavam os altos custos de fabricação/processamento. Embora as ligas de titânio ainda sejam utilizadas na indústria aeroespacial, o reconhecimento da excelente resistência à corrosão do titânio a muitos ambientes



altamente corrosivos, particularmente aqueles contendo cloretos e soluções ou meios oxidantes, tem levado a uma grande expansão da utilização destas ligas em aplicações não aeroespaciais. Adicionalmente, a redução dos custos de fabricação e aumento da disponibilidade do titânio fizeram com que estas ligas tenham se convertido em um material de maior utilização em engenharia<sup>(12)</sup>.

A excelente resistência à corrosão do titânio e suas ligas resulta da formação de um filme de óxido protetor muito estável, contínuo e de alta aderência. Uma vez que o titânio é altamente reativo e apresenta uma alta afinidade pelo oxigênio, este filme de óxido forma-se, espontaneamente, quando superfícies metálicas nuas são expostas ao ar ou à umidade. Na verdade, o filme de óxido danificado pode, instantaneamente, ser regenerado se pelo menos traços (partes por milhão) de oxigênio ou água estejam presentes no ambiente. Contudo, sem uma fonte de oxigênio, pode-se observar a corrosão do titânio, visto que o filme de óxido não pode ser regenerado uma vez danificado.

A natureza, composição e espessura do filme protetor de óxido depende das condições ambientais. Na maioria dos ambientes aquosos, o óxido é tipicamente  $\text{TiO}_2$ , mas pode consistir da mistura de outros óxidos de titânio, incluindo  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}$ <sup>(12)</sup>.

O titânio e suas ligas podem ser utilizados, com sucesso, em ambientes levemente redutores e altamente oxidantes, nos quais os filmes de óxidos são formados espontaneamente e permanecem estáveis. Por outro lado, na ausência de inibidores, ambientes ácidos fortemente redutores podem atacar o titânio, principalmente com o aumento da temperatura. Contudo, deslocando o potencial de corrosão da liga para a direção nobre (positiva), através de várias formas, pode-se induzir a formação do filme de óxido estável, superando as limitações de resistência à corrosão nestes ambientes redutores.

Os métodos de expansão da resistência à corrosão do titânio para ambientes redutores incluem:

- Aumento da espessura do filme de óxido por anodização ou oxidação térmica.
- Polarização anódica da liga (proteção anódica) através da utilização de corrente anódica ou par galvânico com um metal mais nobre a fim de manter o filme de óxido superficial.
- Deposição de um metal precioso como revestimento superficial.
- Adição de certos elementos de liga, tais como o Pd e o Ni.
- Adição de reagentes oxidantes (inibidores) ao ambiente redutor para permitir a estabilização do filme de óxido.



Talvez a forma mais efetiva e preferida até então para aumentar a resistência à corrosão do titânio em ambientes redutores seja a adição de elementos de liga. Estes elementos incluem metais preciosos ( $>0,05\%$  em peso de Pd), níquel ( $\geq 0,5\%$  em peso) e ou molibdênio ( $\geq 4\%$  em peso). A adição destes elementos desloca o potencial de corrosão da liga na direção nobre onde a passivação pelo filme de óxido é possível.

Estes elementos de liga benéficos tem sido incorporados em várias ligas de titânio comercialmente disponíveis, o que teve como resultado a expansão da aplicação destas ligas para ambientes contendo soluções ácidas redutoras (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> etc..) mais aquecidas e ou mais fortes se comparado com o titânio não ligado.

Mais recentemente, Dong et al<sup>(124)</sup> tem proposto a utilização de oxidação térmica para aumentar a espessura do filme de óxido protetor e, assim, aumentar a resistência à corrosão em meios ácidos redutores. Cogitou-se da possibilidade de utilização de anodização, mas a oxidação térmica permite a obtenção de filmes de óxidos mais espessos e a formação de TiO<sub>2</sub> (rutilo) de alta cristalinidade, enquanto que a anodização leva à formação de TiO<sub>2</sub> (anatasio) de baixa cristalinidade e limitada espessura. O anatasio é facilmente atacado e dissolvido em ácidos redutores aquecidos, enquanto que o rutilo é essencialmente inerte e mais resistente ao ataque químico<sup>(124)</sup>.

Nesta mesma referência, Dong et al<sup>(124)</sup> tem proposto a utilização de um processo que combina duas das formas possíveis de obtenção de incremento de resistência à corrosão do titânio, isto é, aplicação de metal nobre na superfície (notar que o metal nobre é aplicado superficialmente e não como elemento de liga) e oxidação térmica. Nesta técnica, antes do corpo de prova ser oxidado termicamente, é aplicada uma solução de sal de paládio, acentuando a cinética de oxidação, bem como a formação de uma camada de óxido mista de titânio e paládio. Uma resistência à corrosão superior em relação ao titânio não tratado (não ligado) e somente oxidado tem sido observada.

Existem diversas formas através das quais o titânio e suas ligas podem sofrer corrosão ou prejuízos associados, tais como corrosão generalizada, por fresta, por pites anódico, absorção de hidrogênio e corrosão induzida por tensão (corrosão assistida pelo ambiente).

Entre estas diferentes formas de corrosão, talvez a mais importante e de mais avaliação seja a corrosão generalizada. Assim, testes são formulados para avaliar o desempenho das diferentes ligas e ou tratamentos superficiais. Entre outros, pode-se citar os testes de imersão em que, por exemplo, para o caso do titânio, as ligas ou amostras tratadas são imersas em uma solução de

10% HCl fervente. A resistência à corrosão é avaliada em função da perda de massa dos corpos de prova ou pelo tempo de incubação para ruptura da camada de óxido protetor. Uma outra técnica inclui a utilização de polarização potenciodinâmica, a qual possibilita acesso ao comportamento eletroquímico das ligas e ou tratamentos superficiais.

#### 4.7.1 O COMPORTAMENTO DESGASTE-CORROSÃO

Como comentado, a crescente utilização do titânio e suas ligas em aplicações não aeroespaciais, tal como na indústria petroquímica, é justificada pela excelente resistência à corrosão deste material. Contudo, visto que o titânio depende, completamente, de seu óxido para o isolamento do ambiente agressivo (corrosivo) e que um grande número de possíveis aplicações envolve algum tipo de desgaste, qualquer prejuízo à integridade deste filme leva à exposição da superfície do titânio e, dependendo do meio ou ambiente, uma corrosão severa pode ser observada. Assim, toda e qualquer possível aplicação deve levar em consideração o fenômeno do desgaste-corrosão.

Meletis, citado por Bloyce et al<sup>(24)</sup>, tem proposto uma técnica de laboratório para o estudo do comportamento desgaste-corrosão na qual os efeitos simultâneos dos parâmetros mecânicos e eletroquímicos são monitorados durante o desgaste em deslizamento, em um ambiente corrosivo, através de medidas eletroquímicas. Uma célula eletrolítica é preparada, na qual o potencial da superfície da amostra é medido, enquanto esta está sendo sujeita a um processo de desgaste oscilatório ou contínuo de baixa velocidade. Desta forma, o potencial de corrosão, a densidade de corrente de passivação, bem como o potencial de ruptura do filme são determinados.



## 5 MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 5.1 MATERIAIS

Duas diferentes classes de materiais foram utilizadas nos experimentos, isto é, as ligas de titânio  $\alpha+\beta$  (Timetal 550 e 551) e a liga  $\beta$  (Timetal 10-2-3). A tabela 5 apresenta a composição química nominal destas ligas, bem como a temperatura de transformação alotrópica beta-transus.

Tabela 4 - Composição química nominal e temperatura beta-transus das ligas estudadas<sup>(126)</sup>.

Liga	Composição química (% peso)						Beta-transus (°C)
	Mo	Al	Sn	Si	V	Fe	
550	4	4	2	0.5	-	-	975
551	4	4	4	0.5	-	-	1050
10-2-3	-	3	-	-	10	2	800

### 5.2 A ELETRODEPOSIÇÃO DE NÍQUEL

Como comentado na revisão bibliográfica, devido à presença do filme de óxido na superfície do titânio era esperado obter-se insuficiente adesão da camada de níquel eletrodepositada ao substrato de titânio. Assim, pré-camadas de níquel foram criadas pelas técnicas de “sputtering” e “electroless” (estes depósitos foram obtidos por empresas especializadas, sendo que não foi possível obter-se maiores detalhes sobre as condições de deposição) e a espessura final desejada foi obtida por eletrodeposição. Contudo, ainda que resultados preliminares tivessem mostrado o potencial da difusão de níquel em formar camadas de compostos e espessas zonas de difusão, ainda permaneceram problemas de adesão da camada de níquel eletrodepositada às pré-camadas. Assim, decidiu-se desenvolver um procedimento que tornasse possível a direta eletrodeposição de níquel ao titânio, dispensando a utilização de tais pré-camadas.

Antes da eletrodeposição de níquel propriamente dita, os corpos de prova foram cortados, lixados, limpos e ativados quimicamente. Após a ativação química, os corpos de prova estão prontos para a eletrodeposição. As tabelas 1 e 2 apresentam os dados de eletrodeposição, tais como soluções de eletrodeposição de níquel, densidades de corrente contra taxas de deposição, faixa de temperatura utilizada, faixa de pH etc.



Após diversas eletrodeposições, definiu-se as condições ótimas, isto é,  $\text{pH}=4,0$ , temperatura de  $38^{\circ}\text{C}$  e solução de sulfamato de níquel. Além disso, é indispensável que a solução seja agitada (o corpo de prova deve ser constantemente "lavado" pela solução para que a eficiência catódica seja alta e camadas uniformes e livres de defeitos sejam formadas). Adicionalmente, como comentado em seções anteriores, é importante que agentes "anti-pitting" sejam adicionados, para que se formem camadas eletrodepositadas livres de defeitos.

A Figura 26 apresenta a célula eletrolítica utilizada nas eletrodeposições de níquel.

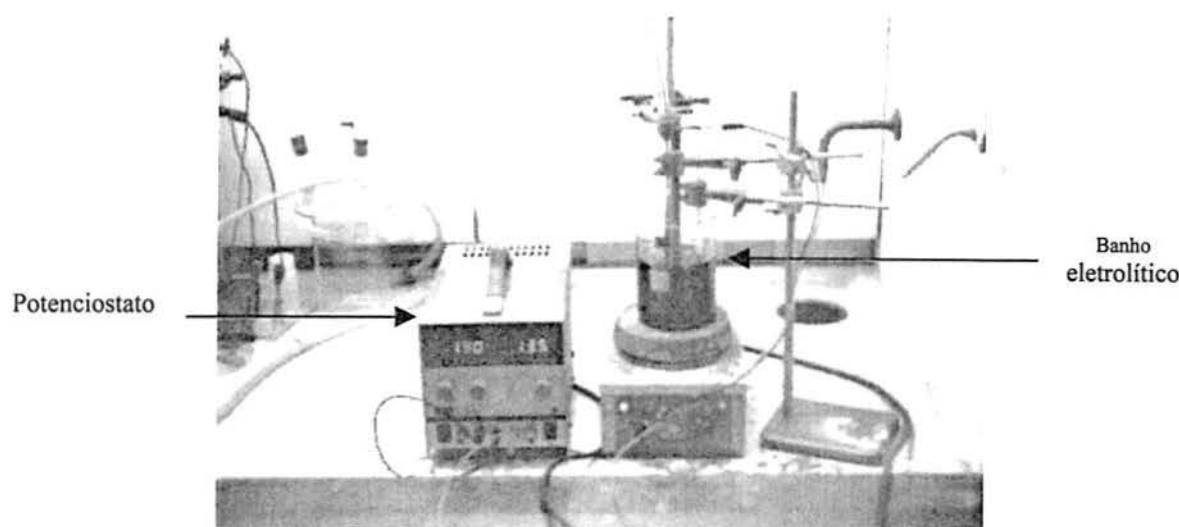
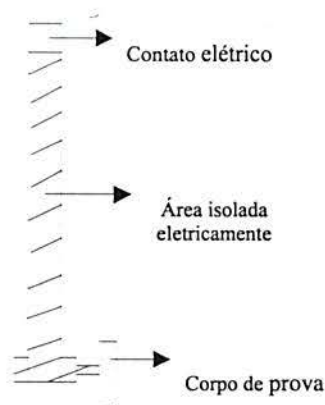


Figura 26 - Célula eletrolítica utilizada nas eletrodeposições de níquel.

### 5.2.1 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Pequenos corpos de prova de seção retangular foram cortados e lixados até lixa grana #1200. Procurou-se obter corpos de prova de seções bem definidas e regulares, de forma que fosse fácil e preciso o cálculo da área total do corpo de prova. Numa das faces do corpo de prova, um furo com rosca foi feito. Uma barra de aço com um parafuso em uma das extremidades, completamente isolada eletricamente (revestida com um tipo de látex), foi preparada, de forma que o corpo de prova pudesse ser "conectado". Na extremidade oposta da barra de aço, uma pequena área não foi isolada, de forma que o contato elétrico pudesse ser obtido (Figura 27). É de extrema importância que este sistema seja bem preparado se o objetivo é a obtenção de camadas de níquel eletrodepositadas de espessuras precisas e uniformes. A espessura de níquel eletrodepositada é função da densidade de corrente imposta que, por sua vez, é função da área total submersa na solução de eletrodeposição.



**Figura 27 - Aparato desenvolvido para a eletrodeposição de níquel.**

### 5.2.2 LIMPEZA DOS CORPOS DE PROVA

O processo de limpeza engloba duas etapas a saber: vibração ultra-sônica em água com sabão por 2 minutos e desengraxe por vibração ultra-sônica em acetona por mais 2 minutos. Os corpos de prova permanecem em acetona até que a etapa de ativação química possa ser conduzida. É importante evitar o contato direto das mãos com os corpos de prova.

### 5.2.3 ATIVAÇÃO QUÍMICA

Esta talvez seja a etapa mais importante de todo o processo de eletrodeposição de níquel. É notório, entre a comunidade científica, que não existe um processo de eletrodeposição no titânio que garanta 100% de adesão (ligação metálica) entre a camada depositada e o substrato (Ti). Como mencionado em seções prévias, o filme de óxido que se forma na superfície do titânio é o responsável pela pobre adesão das camadas eletrodepositadas.

Exaustivas tentativas foram conduzidas para o desenvolvimento de um procedimento que tornasse razoavelmente efetiva a eletrodeposição de níquel no titânio (promoção de adesão suficiente para uma perfeita difusão do níquel para dentro do titânio). Diversos ácidos e soluções ácidas foram testadas e, finalmente, obteve-se a solução ácida de composição de 12g/l de NaF e 108g/l de NaHSO<sub>3</sub>. O pH ótimo da solução está em torno de 2.8. Assim, o procedimento de ativação química inclui a limpeza dos corpos de prova de acordo com o item anterior e ativação química com a solução apresentada na temperatura de 50°C por 1 minuto. A seguir os corpos de prova são lavados em água destilada a 30°C por 1 minuto e, então, estão prontos para a eletrodeposição. É importante que se mantenha os corpos de prova umedecidos até a imersão na solução de eletrodeposição. Da mesma forma é indispensável o uso de luvas para manuseio dos

corpos de prova.

### 5.3 TRATAMENTO DE DIFUSÃO DE NÍQUEL

Diversos tratamentos de difusão de níquel foram realizados, variando-se os parâmetros do tratamento, isto é, temperatura, tempo e espessura da camada de níquel eletrodepositada. O objetivo foi formar diferentes microestruturas, onde fosse possível observar os diferentes intermetálicos bem como obter diferentes espessuras das zonas de difusão.

A Figura 28 mostra o equipamento (forno à vácuo) utilizado nos tratamentos de difusão de níquel no titânio.

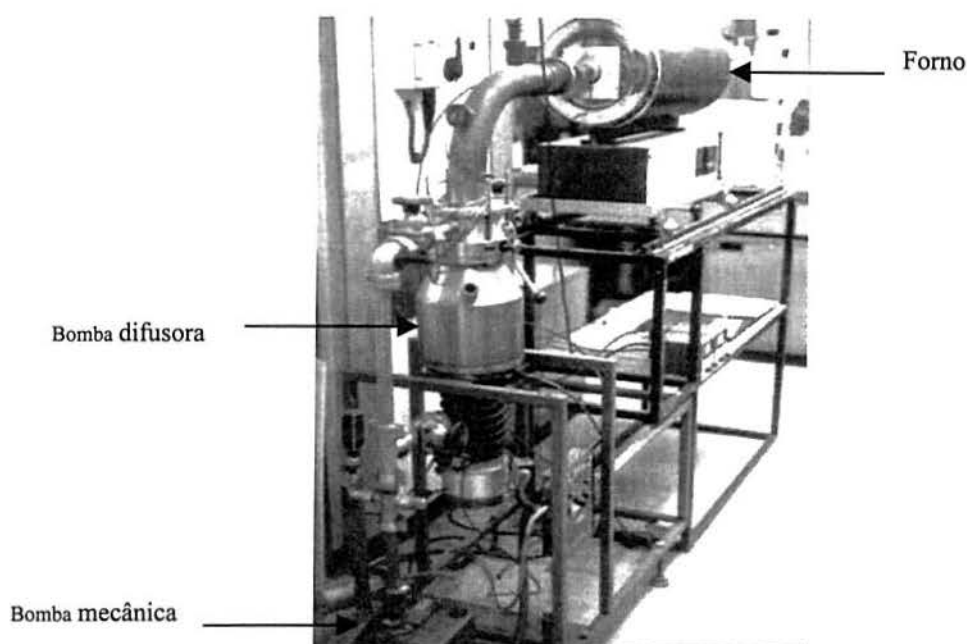


Figura 28 - Forno à vácuo utilizado nos tratamentos de difusão de níquel.

Neste equipamento, os corpos de prova são posicionados em um tubo de quartzo e um primeiro estágio de evacuação é realizado por uma bomba mecânica. A seguir, a pressão final de tratamento de  $10^{-6}$  torr é alcançada por uma bomba difusora e o forno desliza em direção ao tubo de quartzo.

Nos tratamentos acima descritos, como mencionado, o objetivo foi formar os diversos intermetálicos do sistema Ti-Ni, para posterior caracterização e avaliação da resistência ao desgaste. Tratamentos adicionais, nos quais nenhum intermetálico foi formado na superfície mais externa, foram realizados para que se pudesse avaliar o potencial da zona de difusão como primeiro passo de um possível tratamento dúplex. A escolha dos parâmetros exatos do tratamento de difusão de níquel possibilita a obtenção de tais microestruturas.



## **5.4 O TRATAMENTO TÉRMICO**

As condições ótimas do tratamento térmico foram apresentadas na revisão bibliográfica (tabela 3). A fim de eliminar os efeitos da oxidação sob os corpos de prova, estes foram "encapsulados" em tubos de quartzo, evacuados e o gás argônio foi utilizado para equilibrar a pressão interna à externa. Na ocasião da "têmpera", os tubos foram quebrados e os corpos de prova eram resfriados em óleo sob agitação. O envelhecimento foi realizado em forno à vácuo, com resfriamento ao ar.

## **5.5 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL**

### **5.5.1 AVALIAÇÃO METALOGRAFICA**

O exame metalográfico foi realizado em seções transversais e vistas de topo de corpos de prova atacados com o reagente de Kroll modificado (2%HF, 10%HNO<sub>3</sub> e balanço de água), através do uso de microscopia ótica (Carl Zeiss Jena Neophot 21) e eletrônica de varredura (JEOL JSM-5410).

A microscopia eletrônica de transmissão realizada em lâminas finas foi empregada para esclarecer o exato mecanismo de endurecimento da zona de difusão de níquel no titânio. O equipamento utilizado foi o JEOL 4000FX, operado a 200 ou 400 kV, dependendo da espessura dos corpos de prova.

### **5.5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X**

A difração de raios X foi empregada utilizando-se um difratômetro de radiação CuK $\alpha$  (Hiltonbrooks Ltd-DG2-2). Para todos os padrões obtidos, a faixa angular analisada foi de 30-90°, passo angular de 0,05° e tempo de exposição por canal de 3s.

### **5.5.3 AS ANÁLISES QUÍMICAS QUALITATIVAS**

Análises químicas qualitativas foram realizadas com a utilização da microsonda Link Analytical AN10000 acoplada ao microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-5410. Estas análises foram empregadas para avaliar transferências de material, trilhas e marcas de desgaste nos corpos de prova e "counterparts" dos ensaios de desgaste.

### **5.5.4 AS ANÁLISES QUÍMICAS QUANTITATIVAS**

Análises químicas quantitativas foram realizadas em microsonda Link Analytical AN10000 acoplada ao microscópio eletrônico de varredura JEOL JXA-840A, a fim de investigar a

composição química das camadas de compostos formadas pelo tratamento de difusão de níquel, bem como a natureza dos precipitados nestas camadas.

#### **5.5.5 A TÉCNICA DE GDS (GLOW DISCHARGE SPECTROSCOPY)**

Foram obtidos perfis de concentração química através da utilização do equipamento LECO GDS-750 QDP. Estes perfis de concentração química podem ser úteis na determinação das composições químicas dos diversos intermetálicos formados. O equipamento foi calibrado com as ligas utilizadas nos experimentos, bem como com a chapa de níquel utilizada como ânodo nas eletrodeposições.

#### **5.6 OS PERFIS DE MICRODUREZA**

Perfis de microdureza foram realizados a fim de se avaliar a penetração de níquel (espessura da zona de difusão endurecida). Estes perfis foram obtidos com a utilização de um microdurômetro Mitutoyo MVK-H1, microdureza Vickers com carga de 100g e passo de 20 $\mu$ m.

Existem diversas formas de se definir a espessura da zona de difusão em função do perfil de microdureza. Uma das formas é medir a dureza do substrato e adicionar 20%. Assim, a espessura da zona de difusão será a profundidade em que a dureza for igual a dureza do substrato mais 20%. Contudo, comparações entre materiais diferentes, ou mesmo entre mesmos materiais mas diferentes tratamentos, não podem ser realizadas. Uma forma mais interessante de estimar a espessura da zona de difusão é considerar a dureza de 550HV, como um valor mínimo considerado “útil” para aplicações práticas. Assim, a espessura da zona de difusão será definida como a profundidade em que a dureza é igual a 550HV.

#### **5.7 OS ENSAIOS DE DESGASTE**

Com o objetivo de avaliar as propriedades tribológicas das camadas de intermetálicos formadas, ensaios de desgaste foram realizados.

##### **5.7.1 O DESGASTE POR DESLIZAMENTO (SLIDING WEAR)**

Como comentado em seções prévias, as características específicas do titânio e suas ligas fazem com que estes materiais sejam muito mais sensíveis aos efeitos do desgaste por deslizamento do que para os outros modos (abrasivo e erosivo). Tais particularidades incluem alta reatividade superficial e alta ductilidade.



### 5.7.1.1 O ENSAIO DE CAPACIDADE DE SUSTENTAÇÃO DE CARGA ("LOAD BEARING CAPACITY")

"Load bearing capacity" pode ser definido como a carga máxima que um material, camada de compostos ou revestimento, pode suportar antes de entrar em um regime de desgaste severo. Esta medida pode ser obtida em um sistema que esteja operando em desgaste por deslizamento ("load bearing capacity" dinâmico), por exemplo. Pelo menos duas são as configurações possíveis que podem ser utilizadas para a obtenção do "load bearing capacity" dinâmico, isto é, pino no disco e bloco no disco.

Decidiu-se obter tal medida utilizando a configuração bloco no disco. Utilizou-se o equipamento "Amsler wear tester", sob velocidade de 200rpm, testes lubrificados e não lubrificados, tempos de ensaio de 5 minutos e incremento de carga de 5kg. As figuras 29 e 30 apresentam a configuração e o equipamento utilizado, respectivamente.

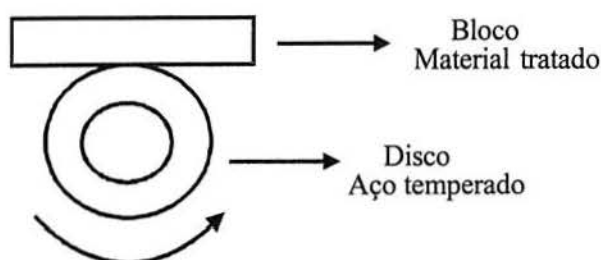


Figura 29 - Configuração bloco no disco para a obtenção do "load bearing capacity" dos materiais.

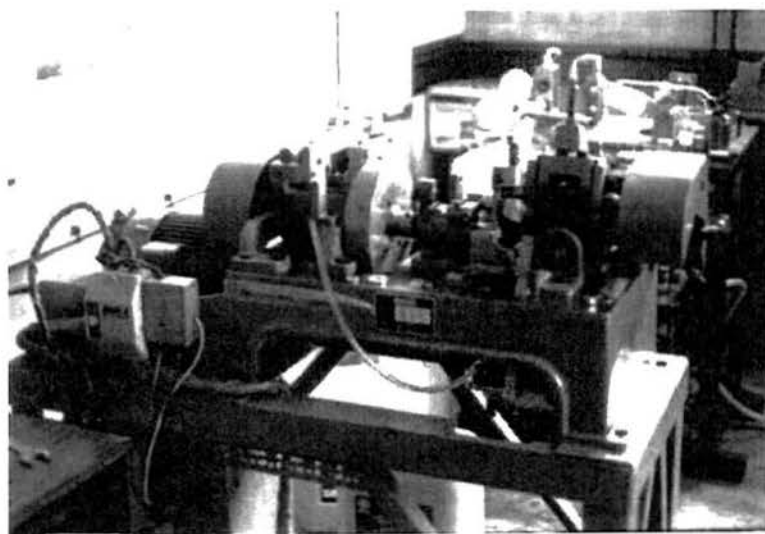


Figura 30 - Equipamento Amsler utilizado nos testes de desgaste por deslizamento.

Tanto nos testes para avaliar o "load bearing capacity" do material como para os ensaios de desgaste propriamente ditos, foram utilizados blocos de titânio tratados e não tratados de



dimensões como apresentado na figura 31 (dimensões em mm). O comprimento normal do corpo de prova é 20mm. A extensão foi utilizada para o contato elétrico. Após o corpo de prova ser eletrodepositado, este é cortado no comprimento exato de 20mm. Como "counterpart" foi utilizado um disco de aço BS 709M40 de diâmetro de 50mm, acabamento superficial final com lixa #1200 e dureza de 585HV<sub>10</sub>.

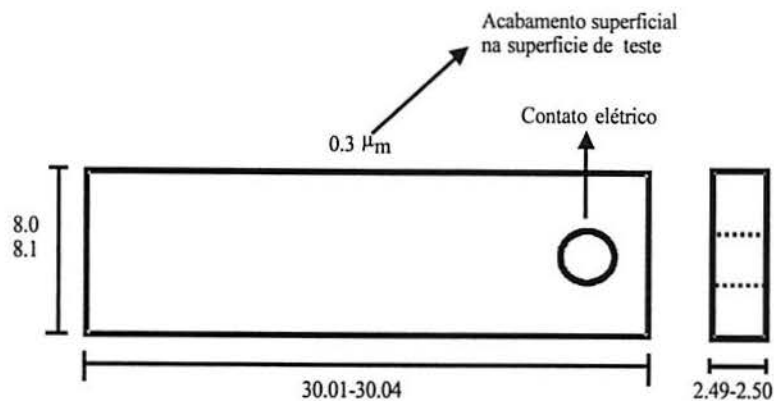


Figura 31 - Dimensões do bloco utilizado nos ensaios de desgaste.

O equipamento "Amsler wear tester" é equipado com um dispositivo que indica a força friccional através da constante medida do momento de fricção, da seguinte forma:

$$Momento_{FRIC.} = Força_{FRIC} \times raio_{DISCO} \quad \text{Equação 8}$$

Com a força de fricção, pode-se estimar o coeficiente de fricção  $\mu$ , da seguinte forma:

$$\mu = \frac{Força_{FRIC.}}{Carga} \quad \text{Equação 9}$$

É interessante a obtenção do coeficiente de fricção, visto que pode-se ter uma idéia do comportamento em desgaste do material. De uma forma geral, pode-se dizer que baixos valores do coeficiente de fricção indicam que o material apresenta boas propriedades tribológicas e, se não ocorrerem mudanças no sistema, é esperado que pequeno ou nenhum desgaste seja observado.

Os valores obtidos, a todo instante, da força friccional indicam o momento em que o teste deve ser interrompido, isto é, quando o valor desta força é baixo e constante, é baixo e constante o coeficiente de fricção e nenhum ou muito leve desgaste é esperado. Se, para uma certa carga imposta, a força friccional permanecer baixa e constante, após os 5 minutos de teste, a carga sofre

incremento. Assim, o sistema vai sofrendo incremento de carga normal até que a força friccional indique um alto valor e sofra flutuações, o que indica o início de desgaste severo. Neste momento o teste deve ser interrompido e o "load bearing capacity" do material é obtido.

Como comentado na revisão bibliográfica, quando muito pouca fricção é desenvolvida na superfície entre dois corpos em deslizamento, a máxima tensão cisalhante desenvolvida se localizará em um ponto abaixo da superfície, que depende do raio de círculo de contato elástico (contato de Hertz) que, por sua vez, depende da carga normal aplicada. Se, ao contrário, a fricção for alta na superfície, a máxima força cisalhante, devido ao movimento de deslizamento, se localizará na superfície, levando à fratura e desgaste do revestimento ou camada de compostos. De uma forma simplificada, pode-se dizer que se o coeficiente de fricção for menor do que 0,3, a máxima tensão cisalhante se localizará em um ponto abaixo da superfície, caso contrário, este ponto se deslocará em direção à superfície.

Desta forma, para a situação de ausência ou pequena fricção, o revestimento ou camada de compostos protetora apresentaria boas propriedades de fricção, sendo que nenhum desgaste seria esperado. Contudo, com o aumento da carga normal, maior é a intensidade e mais profundo é o ponto de máxima tensão cisalhante até que, sob uma carga limite, eventualmente, este ponto de máxima tensão se localizará abaixo da zona de difusão (no substrato propriamente dito) ou assumirá um valor mais alto do que a resistência ao escoamento do material da zona de difusão levando à deformação plástica deste, acarretando a flexão e fratura da camada de compostos ou revestimento.

Esta é a razão porque, para altos carregamentos, é necessário que o substrato seja duro ou apresente uma zona de difusão endurecida. Desta forma, a medida de "load bearing capacity" é uma indicação da resistência do substrato e, conseqüentemente, da "capacidade de sustentação de carga normal".

As equações exatas (equações 10 a 13) que indicam o ponto de máxima tensão cisalhante abaixo da superfície e a intensidade desta tensão são função da configuração (dimensões do disco e bloco) utilizada nos ensaios de desgaste e de algumas propriedades dos materiais envolvidos. A Figura 32 apresenta a configuração bloco no disco de uma forma mais conveniente para a descrição da formulação envolvida na determinação da localização e intensidade da máxima tensão de cisalhamento desenvolvida abaixo da superfície ( $\mu < 0,3$ ).

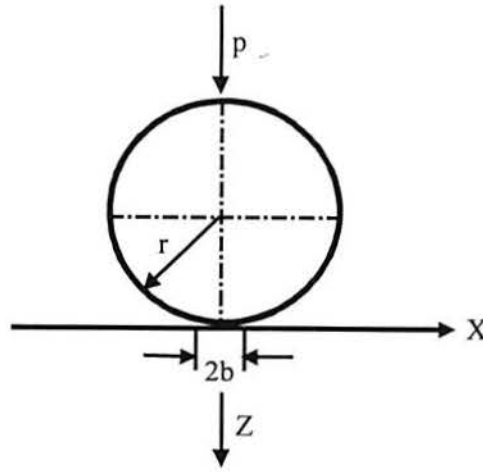


Figura 32 - Forma mais adequada da configuração bloco no disco<sup>(118)</sup>.

$$b^2 = \frac{4}{\pi} r \left( \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right) p \quad \text{Equação 10}$$

$$q_0^2 = \frac{p}{\pi r} \times \frac{1}{\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2}} \quad \text{Equação 11}$$

Onde  $\nu_1$  e  $\nu_2$  são os coeficientes de Poisson,  $E_1$  e  $E_2$  são os módulos de elasticidade dos materiais do disco e bloco e “b” e “ $q_0$ ” são o raio do círculo de contato e tensão normal de contato, respectivamente. Assim, a máxima tensão cisalhante ( $\tau_{MAX}$ ) e a posição abaixo da superfície (z) são definidas como segue:

$$\tau_{MAX.} = 0,301 q_0 \quad \text{Equação 12}$$

$$z = 0,786 b \quad \text{Equação 13}$$

#### 5.7.1.2 Os testes de desgaste por deslizamento

O valor de "load bearing capacity" de um sistema (corpo de prova e "counterpart", bem como condições de teste, tais como, velocidade de deslizamento, lubrificação ou não etc.) representa a carga máxima que este sistema pode operar sem que desgaste severo seja observado. Assim, limitando-se a carga máxima a um valor abaixo do "load bearing capacity" do material, podem-se



realizar testes de desgaste propriamente ditos. Estes testes irão definir, entre outras coisas, a taxa de desgaste do material tratado e ou "counterpart". Com os valores das taxas de desgaste, pode-se comparar diferentes sistemas (diferentes conjuntos de corpos de prova e "counterparts"), bem como diferentes tratamentos para tais sistemas.

Diversas são as formas que os ensaios de desgaste podem ser realizados. Por exemplo, pode-se obter pesagens periódicas dos corpos de prova. Desta forma obtém-se a perda de massa que o material sofre ao longo do tempo e a taxa de desgaste pode ser calculada. Uma forma mais simples é a pesagem do corpo de prova e submissão deste a um certo tempo total de teste, sendo que, no final do ensaio, a amostra é novamente pesada e a perda de massa total ou cumulativa é obtida.

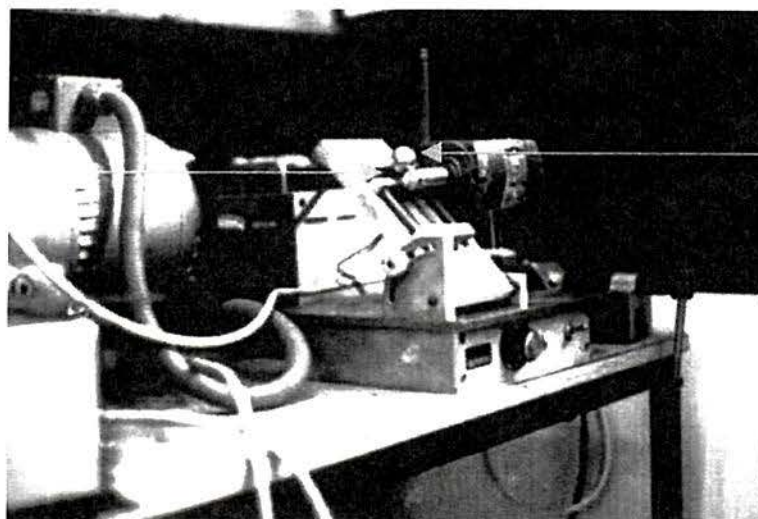
Nos ensaios de desgaste realizados neste trabalho de pesquisa utilizou-se um tempo de 10 minutos como tempo total de teste. No final deste período os corpos de prova eram pesados e a perda de massa total do material era obtida. Foram testados os materiais tratados bem como não tratados para que se tivesse a definição do aumento de resistência ao desgaste em deslizamento obtido pelo tratamento de difusão de níquel. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, sob regimes de não lubrificação e lubrificação, velocidade de rotação de 200rpm e 400rpm e cargas definidas pelo "load bearing capacity" do material.

## 5.7.2 O DESGASTE ABRASIVO

Ainda que, como comentado, a maior preocupação a respeito do desgaste do titânio e suas ligas é a respeito do seu comportamento em deslizamento, é interessante que se avalie o efeito do tratamento de difusão de níquel sobre a resistência ao desgaste abrasivo.

Entre as diversas formas possíveis de se avaliar a performance em abrasão, decidiu-se optar pelo teste "ball cratering". Neste teste (ver figuras 33 e 34), uma bola (normalmente de aço temperado) rola sobre o corpo de prova sob um determinado ângulo. As próprias asperezas da bola funcionam como partículas abrasivas (desgaste abrasivo de dois corpos). Também é possível introduzir algum tipo de abrasivo (desgaste abrasivo por terceiro corpo), como pasta de diamante, por exemplo. Fixa-se o ângulo de contato do corpo de prova com a bola, bem como o tempo e velocidade de rotação. Ao final do ensaio, o diâmetro da cratera (marca de desgaste) é medido e o desgaste calculado.

Fixação da amostra



Bola abrasiva

Figura 33 - Ensaio de desgaste abrasivo "ball cratering".

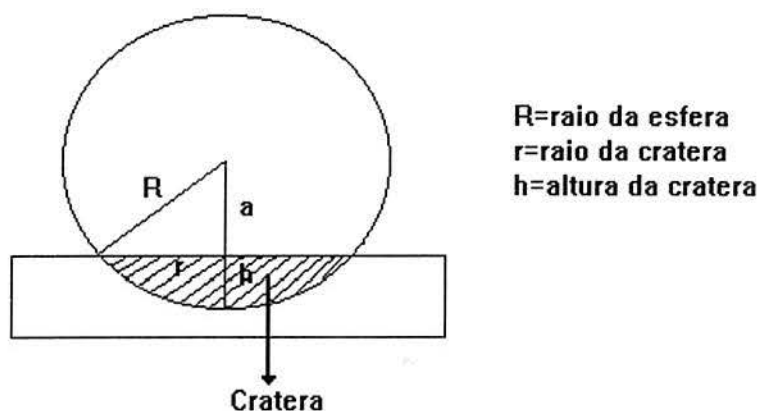


Figura 34 - Configuração do teste "ball cratering".

O desgaste é calculado na forma de perda de volume do material, de acordo com a equação 14.

$$V = \frac{\pi}{3} \times (2R^2 - 2R\sqrt{(R^2 - r^2)} - r^2) \times (2R + \sqrt{(R^2 - r^2)}) \quad \text{Equação 14}$$

Com o cálculo da perda de volume, pode-se construir curvas do tipo perda de volume versus distância percorrida pela bola, a qual é calculada da seguinte forma:

$$\text{Dist.percorr.} = \text{Rotação} \times \text{tempo} \times 2\pi R \quad \text{Equação 15}$$



### 5.7.3 O DESGASTE EROSIVO

É interessante que se realizem testes de erosão para que se acesse, principalmente, a resistência da microestrutura que contém o intermetálico TiNi na superfície. Como comentado na revisão bibliográfica, existem muitos dados a respeito da notável resistência à erosão das ligas TiNi. É importante que se comente que a resistência à erosão do titânio e suas ligas não é, exatamente, ruim. Contudo, existem situações em que um pequeno incremento de resistência pode viabilizar a utilização de um componente de titânio.

Os testes de erosão foram realizados de acordo com o esquema apresentado na Figura 19.a. Estes testes foram conduzidos no Departamento de Materiais de Engenharia, Universidade da Cidade do Cabo, África do Sul.

Durante a operação do equipamento para avaliar a resistência à erosão, as partículas erosivas são carregadas a uma taxa constante, através do funil, entrando no sistema onde são aceleradas por um fluxo de ar. De acordo com a configuração do sistema (dimensões) e conhecimento de alguns parâmetros, tais como massa das partículas erosivas, taxa de carregamento e pressão do fluxo de ar, pode-se calcular a velocidade de impacto. Como indicado no esquema da figura 19.a, os corpos de prova sofrem erosão a um ângulo fixo de impacto. Especificamente, os testes foram conduzidos com partículas erosivas de sílica de 180 $\mu$ m de diâmetro, ângulo de impacto de 45°, taxa de alimentação das partículas de 0,19g/s e velocidade de impacto de 30m/s.

### 5.8 A NANOINDENTAÇÃO

A técnica de nanoindentação foi utilizada para avaliar de uma forma mais precisa a dureza das camadas de intermetálicos formadas pelo tratamento de difusão de níquel, bem como dos revestimentos anti-fricção utilizados nas microestruturas dúplex. Adicionalmente, foram obtidos o módulo de elasticidade e a recuperação elástica dos materiais indentados. Os testes foram conduzidos com a utilização do equipamento NANOTEST 500, utilizando um indentador esférico de 5 $\mu$ m de raio e cargas de 20 e 80mN. A recuperação elástica foi obtida através da razão de máxima penetração menos penetração plástica pela máxima penetração.

### 5.9 OS TESTES DE CORROSÃO

Os testes de corrosão foram realizados para avaliar a resistência à corrosão das diversas microestruturas formadas pelo tratamento de difusão de níquel, bem como dos revestimentos anti-fricção dos tratamentos dúplex. Uma célula eletroquímica convencional formada por um contra eletrodo de platina, um eletrodo de calomelano saturado (referência) e um eletrodo de



trabalho (corpo de prova) foi utilizada nos experimentos. Utilizou-se soluções eletrolíticas salinas de 500ppm e 3,5% de NaCl. O potenciostato utilizado foi o equipamento SOLARTRON 1285. Os testes incluíram a avaliação do potencial de corrosão em circuito aberto, bem como a polarização potenciodinâmica anódica. Antes de se proceder aos ensaios de polarização potenciodinâmica foi medido o potencial de corrosão em circuito aberto das amostras. Este procedimento pode fornecer dados qualitativos a respeito da resistência à corrosão, além de permitir que se alcance um potencial estável. O tempo de permanência em circuito aberto foi de 30 minutos.

#### 5.9.1 OS ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA ANÓDICA

Os ensaios de polarização potenciodinâmica anódica foram realizados na faixa de potencial de -0,1V em relação ao potencial de circuito aberto até +1,5V. A velocidade de varredura empregada foi de 0,5mV/s.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO MATERIAL COMO RECEBIDO

Nas Figuras 35 a 37 mostram-se a microestrutura das ligas como recebidas.

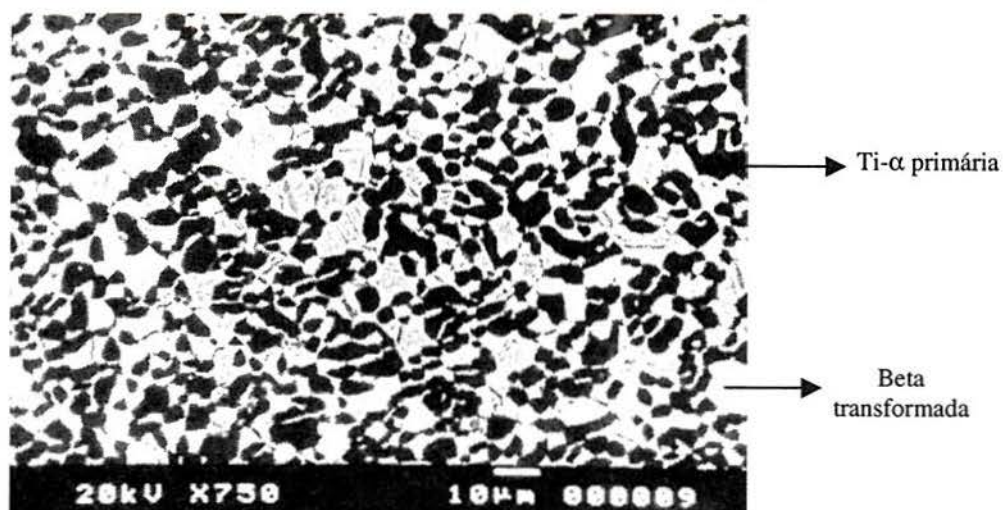


Figura 35 – Liga Timetal 550. Microscopia eletrônica de varredura. A microestrutura é constituída por grãos equiaxiais de fase alfa primária (preto) em uma matriz de beta transformada (branco). Ataque: Reagente Kroll modificado.

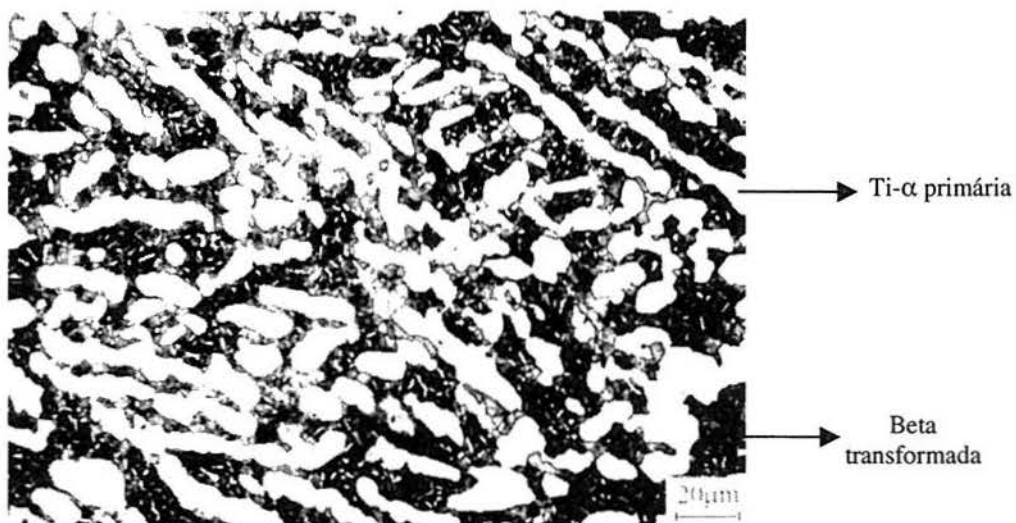
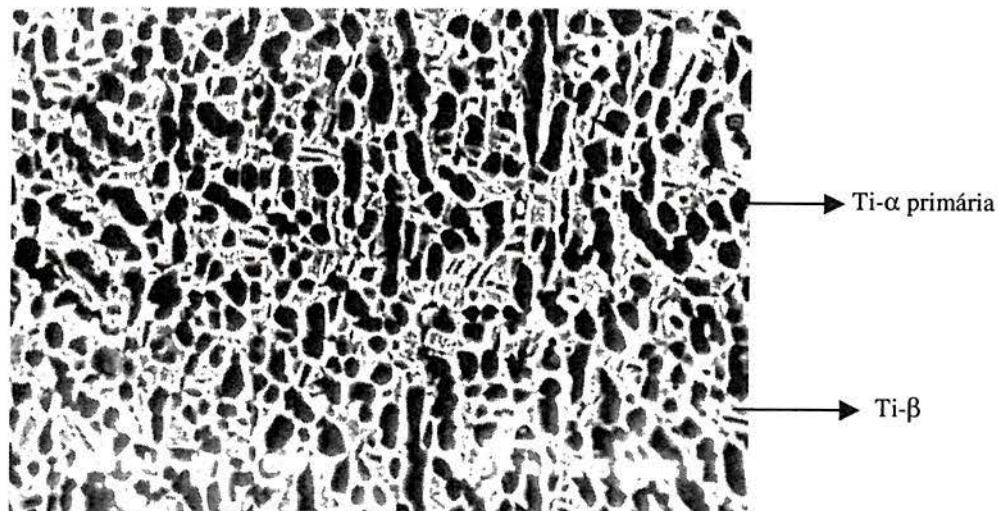


Figura 36 - Liga Timetal 551. Microscopia ótica. Grãos alongados de fase alfa primária (branco) na matriz de beta transformada (preto). Ataque: Reagente Kroll modificado. Aumento: 500X



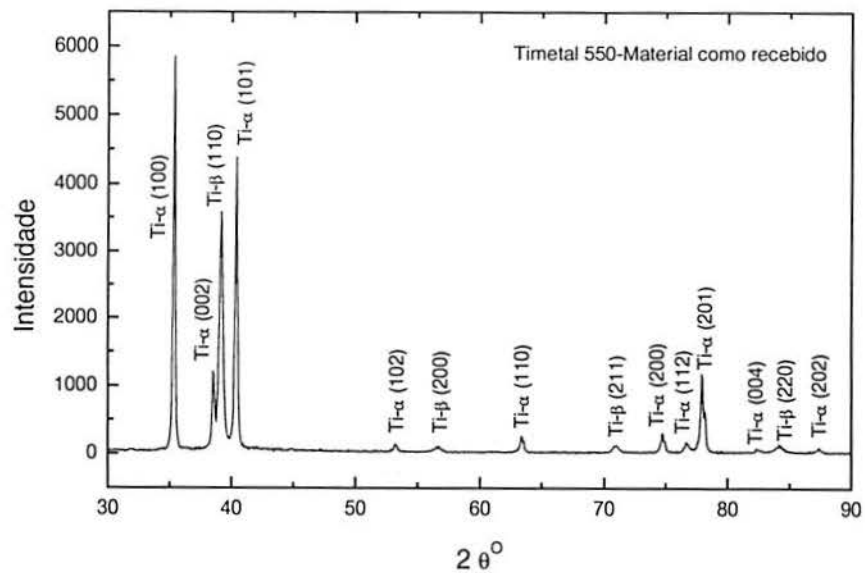
**Figura 37 - Liga Timetal 10-2-3. Microscopia eletrônica de varredura. A microestrutura é constituída por grãos de fase alfa primária (preto) em uma matriz de fase beta (branco). Ataque: Reagente Kroll modificado. Aumento: 1000X.**

Devido a presença de partículas de fase alfa primária em todas as microestruturas, pode-se dizer que a última etapa do processo de conformação ou tratamento térmico destas ligas foi realizado no campo de estabilidade bifásica, isto é, no campo alfa+beta. Para as ligas Timetal 550 e 551, a microestrutura é composta por grãos de fase alfa (Ti- $\alpha$ ) primária na matriz de beta transformada. Já para a liga 10-2-3, a microestrutura é composta por grãos de fase alfa primária, mas a matriz é a própria fase beta.

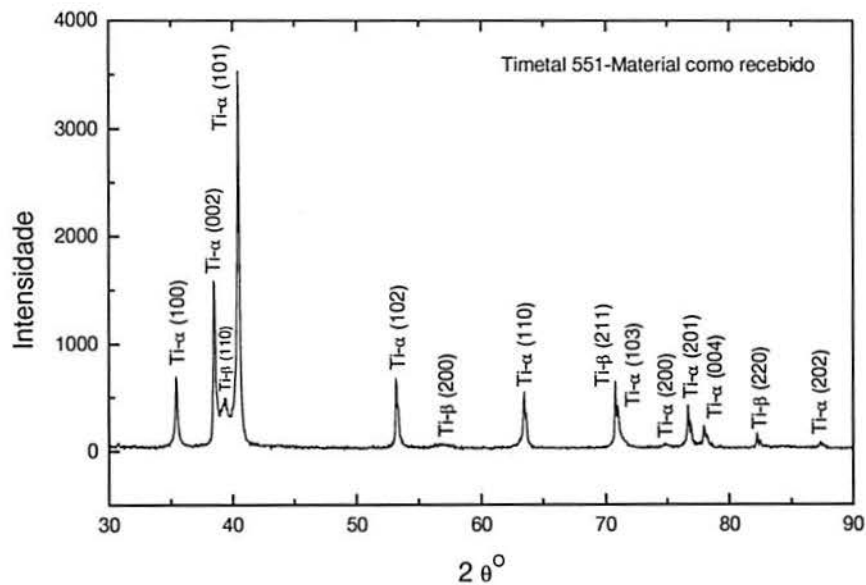
## **6.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO MATERIAL COMO RECEBIDO**

As Figuras 38 a 40 apresentam os padrões de difração de raios X para as ligas Timetal 550, 551 e 10-2-3, respectivamente.





**Figura 38 - Padrão de difração de raios X da liga Timetal ou IMI 550. Radiação:  $\text{CuK}\alpha$ . Passo angular: 0.05. Tempo de exposição por canal: 3s.**



**Figura 39 - Padrão de difração de raios X da liga Timetal ou IMI 551. Radiação:  $\text{CuK}\alpha$ . Passo angular: 0.05. Tempo de exposição por canal: 3s.**

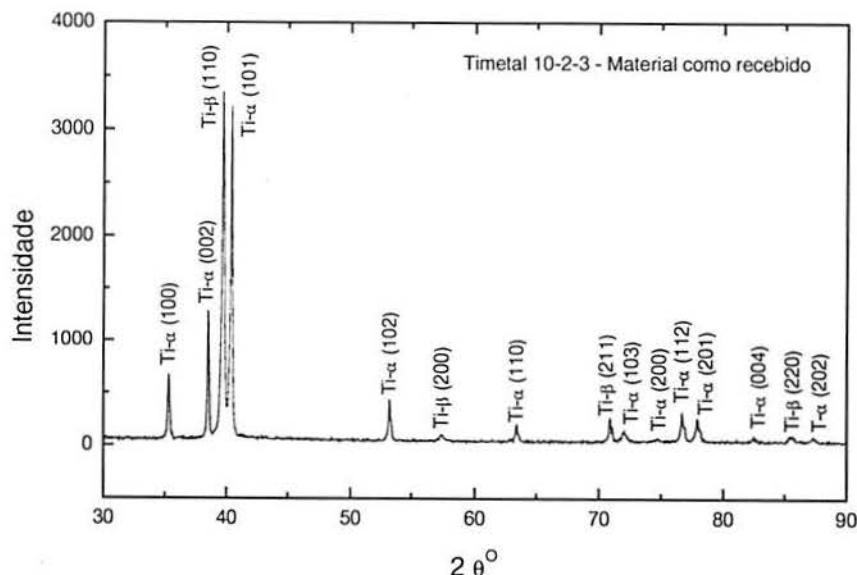


Figura 40 - Padrão de difração de raios X da liga Timetal 10-2-3. Radiação:  $\text{CuK}\alpha$ . Passo angular: 0.05. Tempo de exposição por canal: 3s.

### 6.3 ATIVAÇÃO QUÍMICA

O emprego da solução de ativação química apresentada no procedimento experimental é indispensável para a promoção da difusão de níquel ao longo de toda a área do corpo de prova. Como observado, quando a superfície do titânio não é ativada quimicamente, a difusão não é uniforme e, portanto, a formação da camada de compostos e zona de difusão ocorre somente em áreas em que houve o contato efetivo do níquel depositado.

Com a contínua utilização da solução de ativação, observa-se queda no valor de pH. Cogitou-se a possibilidade de diluição da solução com água destilada para que o pH retornasse ao seu valor original (2,8). Contudo, este procedimento não foi satisfatório, uma vez que a solução perde o seu "poder de reação" (a evolução de bolhas com a imersão do corpo de prova indica que este está sendo ativado quimicamente). Assim, é importante que o pH da solução seja monitorado, de forma que quando este cair muito além do ideal, uma nova solução deva ser preparada.

#### **6.4 A ELETRODEPOSIÇÃO DE NÍQUEL**

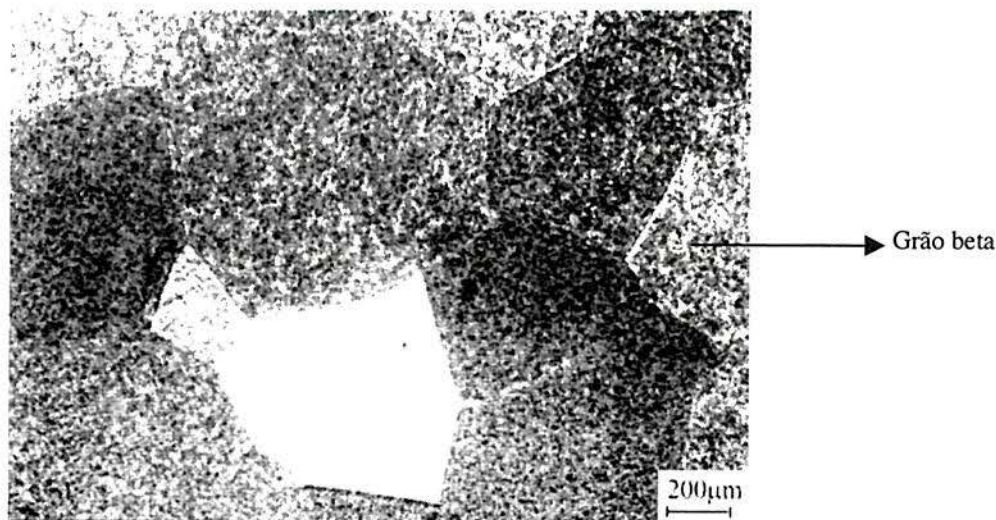
Alguns corpos de prova foram eletrodepositados e preparados com corte de seção transversal para avaliação do grau de uniformidade do depósito de níquel. Observou-se que a espessura deste depósito foi bastante homogênea (usando-se os dados da tabela 1), exceto para as bordas dos corpos de prova, onde camadas mais espessas são formadas. Nestas regiões, a maior densidade de corrente seria a responsável por tal efeito. O uso de altas densidades de corrente, aparentemente, não tem efeito sob o grau de adesão ao substrato e efetiva difusão, mas tem pronunciada influência sobre a uniformidade e, aparentemente, densidade do depósito. Quanto mais alta é a densidade de corrente, maior é a diferença entre a espessura de depósito estimada (no centro do corpo de prova) e a espessura observada nos “cantos” dos corpos de prova. Assim, decidiu-se utilizar a menor densidade de corrente possível para a solução de sulfamato de níquel ( $0,5\text{A/dm}^2$ ), a qual gera um erro de uniformidade do depósito de, no máximo, 10%.

O pH da solução de eletrodeposição de níquel aumentará durante as condições normais de utilização, de forma que existe a necessidade da adição regular de um ácido ou solução ácida (10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , por exemplo) a fim de manter o pH dentro da faixa recomendada<sup>(83)</sup>. Durante a eletrodeposição de níquel ocorre a evaporação de água da solução e pode-se observar uma queda do pH, sendo que adições regulares de água destilada podem corrigir tal efeito. A queda do pH por outros efeitos não relacionados com a evaporação é uma indicação de que o processo não está funcionando apropriadamente, o que pode ter como origem, por exemplo, no desbalanço químico da solução.

#### **6.5 O TRATAMENTO DE DIFUSÃO DE NÍQUEL**

O tratamento de difusão de níquel na liga Timetal 10-2-3 a temperaturas superiores a  $800^\circ\text{C}$ , resultou em um tamanho de grão excessivo. A Figura 41 apresenta uma vista de topo de um corpo de prova da liga Timetal 10-2-3 tratado (difusão) a  $850^\circ\text{C}$  por 20h, onde o tamanho de grão chegou a um valor de  $500\mu\text{m}$ , aproximadamente.

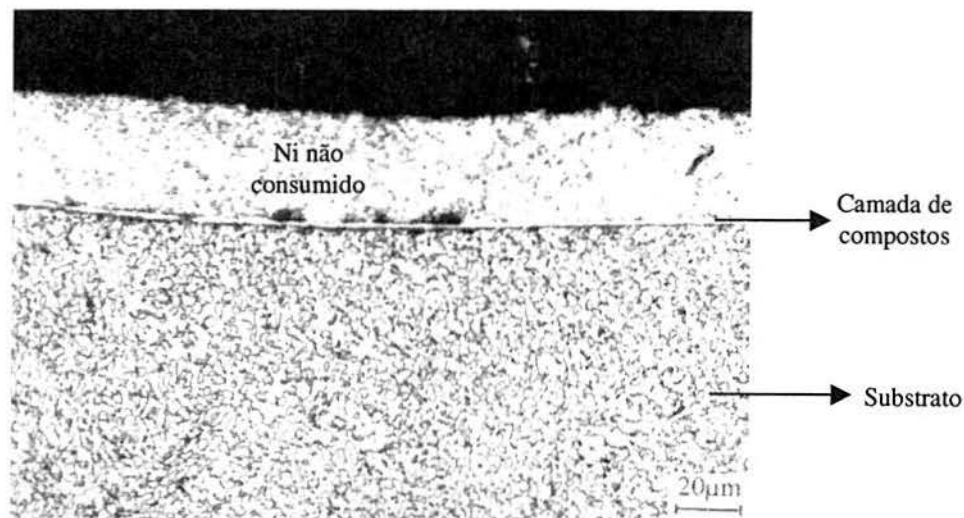




**Figura 41– Corpo de prova da liga Timetal 10-2-3 tratado a 850°C por 20h. Ataque: Reagente Kroll modificado.**

Este excessivo crescimento de grão ocorre porque a temperatura beta-transus da liga Timetal 10-2-3 é 800°C (ver tabela 4), de forma que a manutenção deste material a temperaturas acima de beta-transus causa o efeito observado.

Como comentado em outras seções, a difusão no reticulado cristalino do titânio é difícil, de forma que altas temperaturas são necessárias para que uma importante difusão ocorra. Contudo, o efeito de crescimento de grão acima apresentado causa uma queda significativa das propriedades de ductilidade do material e só poderia ser corrigido por deformação plástica seguido de recristalização. Face a isto, decidiu-se utilizar menores temperaturas de tratamento. A Figura 42 apresenta a microestrutura desenvolvida em um corpo de prova da liga Timetal 10-2-3, em que a difusão de níquel foi realizada a 730° por 20h.

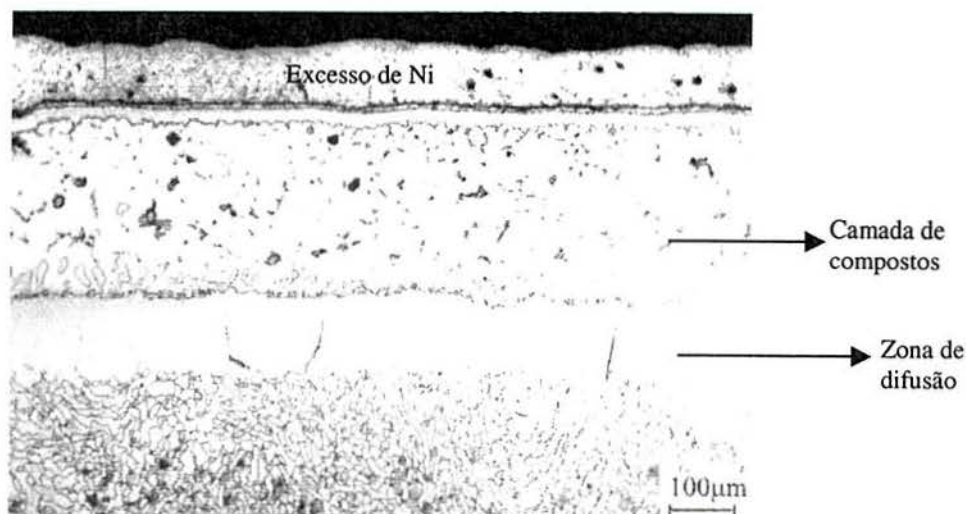


**Figura 42 – Corpo de prova da liga beta Timetal 10-2-3 tratado a 730°C por 20h. Ataque: Reagente de Kroll modificado.**

Como pode ser observado na Figura 42, ocorreu a formação de uma camada de compostos bastante fina e não se observa a formação de uma zona de difusão, indicação que, para a temperatura de 730°C, a difusão é bastante limitada. Inclusive, pode-se observar que grande parte do níquel não foi consumido durante o tratamento de difusão (ver Figura 42).

O excessivo crescimento de grão observado para temperaturas de tratamento acima de 800°C e a pobre difusão abaixo desta temperatura inviabilizam a utilização da liga beta Timetal 10-2-3 para o tratamento de difusão de níquel.

Para a liga Timetal 551, os resultados preliminares indicaram que a camada de compostos formada pelo tratamento de difusão de níquel é susceptível ao pós-tratamento térmico. A Figura 43 apresenta um corpo de prova desta liga que sofreu difusão de níquel a 900° por 20h e solubilização a 970°C, com resfriamento ao óleo sob agitação.



**Figura 43 – Corpo de prova da liga Timetal 551 tratado a 900°C por 20h e solubilizado a 970°C com resfriamento ao óleo sob agitação. Ataque: Reagente Kroll modificado.**

Pela Figura 43, pode-se observar que ocorreu um grande crescimento da camada de compostos. Também foi observada a formação de uma estrutura, tipicamente, dendrítica, bem como, aparentemente, microrrechupes, que são uma indicação de que ocorreu a fusão desta camada. Um estudo do diagrama de fases do sistema binário Ti-Ni (Figura 21) indica que, para conteúdos de níquel acima de 10%, a temperatura limite para evitar a formação de líquido é de 942°C. O intermetálico  $Ti_2Ni$  (mais pobre em níquel) apresenta, teoricamente, um conteúdo de 33% de níquel, de forma que, na temperatura de 970°C, pode ocorrer a fusão de uma certa quantidade de material.

Além da aparência de uma microestrutura fundida, também foi observado um grande nível de trincamento da camada de compostos, o que acaba comprometendo a utilização da liga Timetal 551 para o tratamento de difusão de níquel, visto que é de interesse a utilização de parâmetros otimizados de tratamento térmico.

Nenhum destes inconvenientes foi observado nos resultados preliminares do tratamento de difusão de níquel seguido por tratamento térmico otimizado da liga Timetal 550 (resultados posteriores indicaram que a liga Timetal 550 também é susceptível a trincas, mas de uma forma bem menos intensa). Além disso, esta liga, apesar de ser um pouco menos resistente do que as outras duas, é mais barata e de maior disponibilidade no mercado. Desta forma, todos os experimentos serão realizados utilizando-se este material.

Como comentado no procedimento experimental, realizou-se uma série de tratamentos de difusão de níquel, na liga Timetal 550, a fim de se determinar os parâmetros tempo, temperatura e



espessura da camada de níquel eletrodepositada que levasse à formação, de uma forma seletiva, dos três diferentes intermetálicos do sistema Ti-Ni (ver diagrama de fases da Figura 21). Da mesma forma, procurou-se formar espessas zonas de difusão para as diferentes microestruturas. Assim, após o tratamento térmico, estas zonas de difusão endurecidas garantiriam sustentação mecânica (“load bearing capacity”) para as camadas de compostos, quando médios a altos níveis de carregamento fossem impostos nos ensaios de desgaste.

Uma opção alternativa do tratamento de difusão de níquel é a possibilidade de evitar as camadas de compostos e utilizar a zona de difusão como primeiro passo de um tratamento dúplex. Desta forma, uma série de tratamentos foram realizados a fim de se determinar os parâmetros que levassem à formação de zonas de difusão sem a presença de intermetálicos na superfície (não haveria a necessidade de remoção mecânica ou química destes intermetálicos).

Assim, os resultados serão divididos em duas partes a saber, isto é, os intermetálicos do sistema Ti-Ni e a zona de difusão de níquel. Na primeira parte, os intermetálicos do sistema Ti-Ni serão formados, caracterizados e a sua performance em desgaste e corrosão avaliada. Para a segunda parte, microestruturas consistindo somente da zona de difusão de níquel serão formadas e caracterizadas, sendo que revestimentos anti-fricção serão então depositados, formando microestruturas dúplex, nas quais o comportamento tribológico e eletroquímico será avaliado.

## 6.5.1 OS INTERMETÁLICOS DO SISTEMA Ti-Ni

### 6.5.1.1 Caracterização microestrutural

#### AVALIAÇÃO METALOGRÁFICA

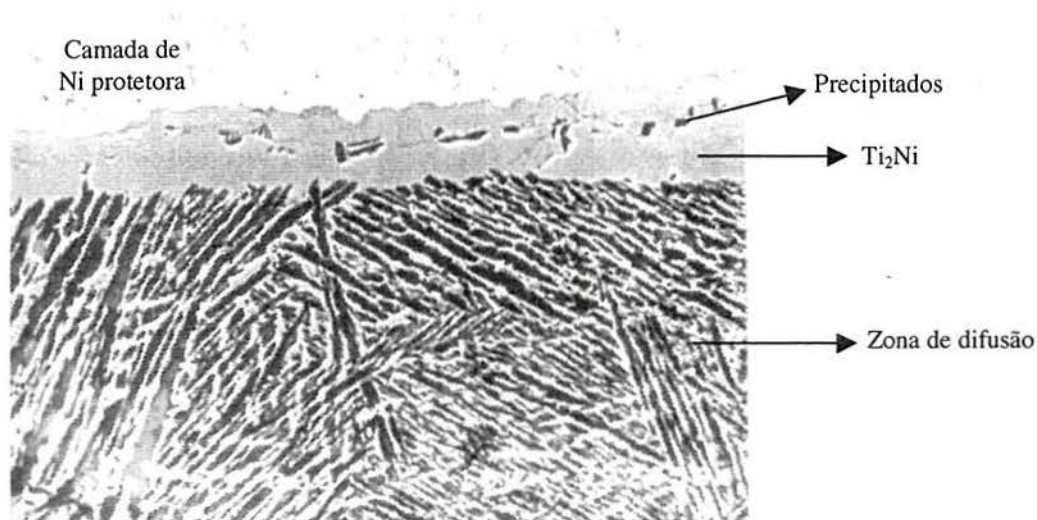
Pelo diagrama de fases do sistema Ti-Ni (ver Figura 21), sabe-se que três são os intermetálicos possíveis de serem formados pelo tratamento de difusão de níquel, isto é,  $Ti_2Ni$ ,  $TiNi$  e  $TiNi_3$ . Assim procurou-se definir os parâmetros deste tratamento que levasse à formação de microestruturas que apresentassem os diferentes intermetálicos na superfície, de forma que se pudesse acessar as propriedades tribológicas destes, com ênfase no intermetálico  $TiNi$ . Desta forma, basicamente, três microestruturas foram formadas. A tabela 5 apresenta os parâmetros utilizados para a obtenção de cada diferente microestrutura.

**Tabela 5 - Parâmetros do tratamento de difusão de níquel para a obtenção de três diferentes microestruturas.**

Microestrutura	T(°C)	t(h)	Espessura de Níquel(μm)
Ti <sub>2</sub> Ni	900	50	22
Ti <sub>2</sub> Ni+TiNi	900	40	37
Ti <sub>2</sub> Ni+TiNi+TiNi <sub>3</sub>	900	38	42

Como pode ser observado na tabela 5, as diferentes microestruturas foram formadas a mesma temperatura (garantia de pronunciada difusão), mas diferentes tempos e espessuras da camada de níquel eletrodepositada, artifício que foi utilizado para formar os diferentes intermetálicos e, ao mesmo tempo, zonas de difusão de espessuras equivalentes. A espessura das zonas de difusão formadas foi de, no mínimo, 500μm.

As Figuras 44 a 46 apresentam as três microestruturas descritas na tabela 5 e a Figura 47 apresenta a aparência geral da zona de difusão formada pelo tratamento de difusão de níquel (para algumas situações, uma camada de níquel foi eletrodepositada para proteção das camadas de compostos durante a preparação metalográficas das amostras).



**Figura 44 - Camada de compostos constituída somente pelo intermetálico Ti<sub>2</sub>Ni.**

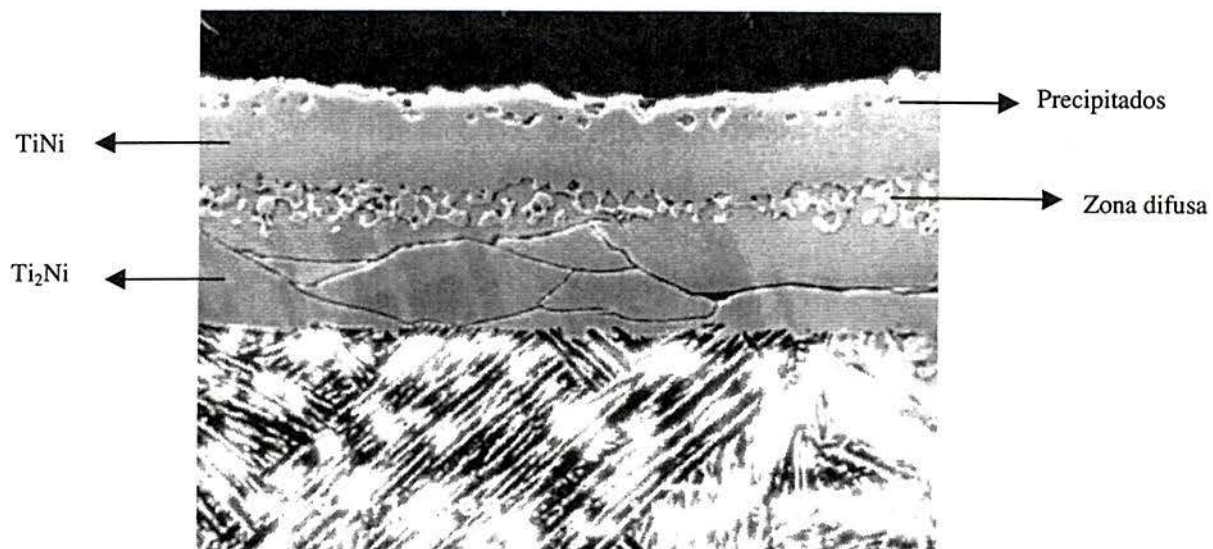


Figura 45 - Camada de compostos constituída pelos intermetálicos Ti<sub>2</sub>Ni e TiNi.

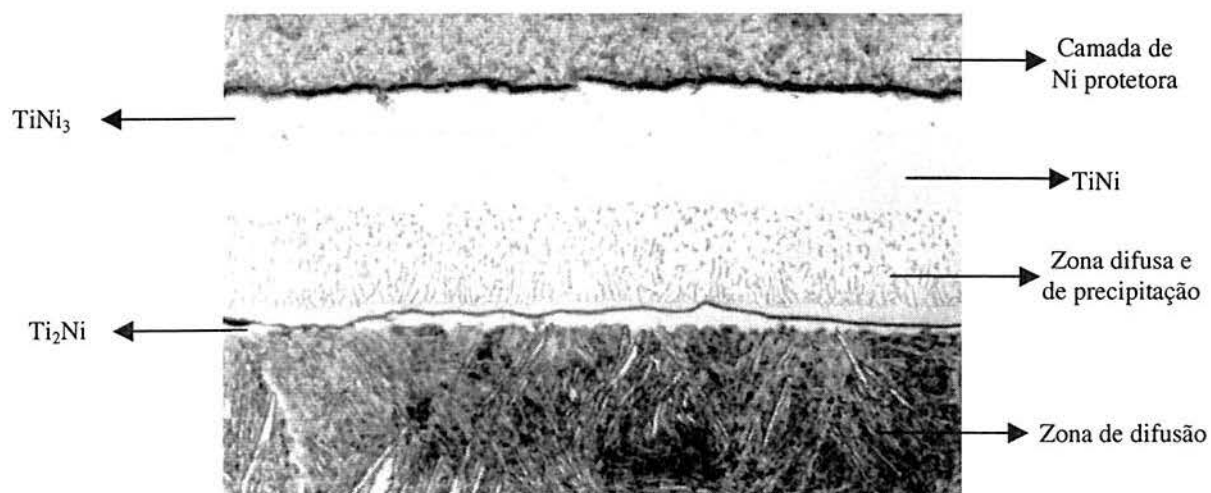


Figura 46 - Camada de compostos constituída pelos intermetálicos Ti<sub>2</sub>Ni, TiNi e TiNi<sub>3</sub>. Aumento: 500X



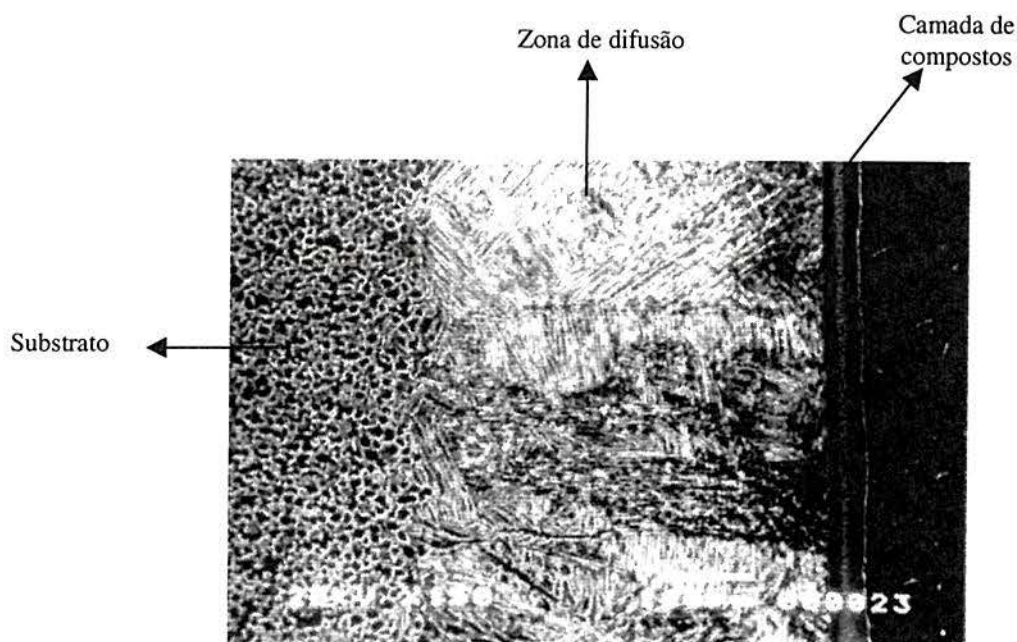


Figura 47 - Aparência geral da zona de difusão formada pelo tratamento de difusão de níquel.

Para algumas situações, uma camada de níquel foi eletrodepositada para proteção da camada de compostos durante o processo de preparação metalográfica dos corpos de prova (evitar o branqueamento dos corpos de prova). As microestruturas apresentadas confirmam a viabilidade de uma caracterização mais precisa e avaliação da performance em desgaste dos diferentes intermetálicos do sistema Ti-Ni. Contudo, também percebe-se que não é possível formar cada intermetálico individualmente. Pelo diagrama de fases do sistema Ti-Ni, observa-se que o intermetálico  $Ti_2Ni$  forma-se para todo o intervalo de temperatura em que a difusão é importante ( $>600^{\circ}C$ ), de forma que toda a microestrutura formada pelo tratamento de difusão de níquel irá conter este intermetálico. Já a formação do intermetálico  $TiNi$  pode ser evitada se a temperatura de difusão for menor do que  $630^{\circ}C$ . Quanto ao intermetálico  $TiNi_3$ , este pode ser evitado se os parâmetros da difusão forem adequadamente estabelecidos (Figuras 44 e 45)

As Figuras 44 a 46 indicam que o intermetálico  $Ti_2Ni$  é bastante frágil (pronunciada formação de trincas em todas as três microestruturas), o que pode ainda ser melhor evidenciado na Figura 48. Nesta Figura, observa-se a considerável diferença de dureza entre este intermetálico e o  $TiNi$ . A literatura<sup>(74,77)</sup> destaca as boas propriedades tribológicas da fase  $TiNi$ , ainda que a dureza seja, consideravelmente, menor do que os tribomateriais convencionais.

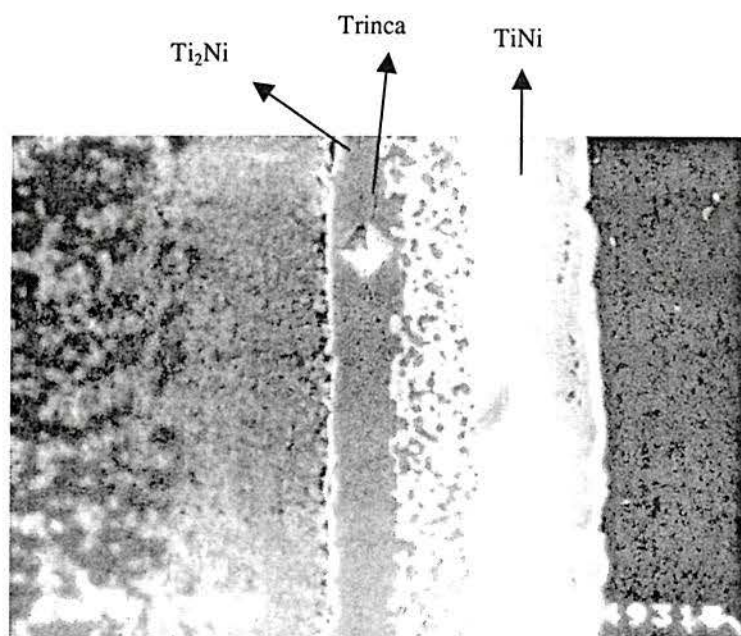


Figura 48 - Impressões de microdureza Vickers nas camadas de intermetálicos. Carga=100g.

Nas Figuras 44 e 45 também é possível visualizar a presença de precipitados, que para o caso da camada de  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ , fazem este material ainda mais frágil. Já a Figura 45 indica que existe uma microestrutura difusa de interface, onde “prolongações” do  $\text{TiNi}$  se sobrepõem à matriz de  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ .

Quanto a Figura 47, maiores detalhes serão comentados na seção que tratará da zona de difusão de níquel em tratamentos dúplex.

#### DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A técnica de difração de raios X foi utilizada para a caracterização dos diferentes intermetálicos formados pelo tratamento de difusão de níquel. As Figuras 49 a 51 apresentam os padrões de difração obtidos.

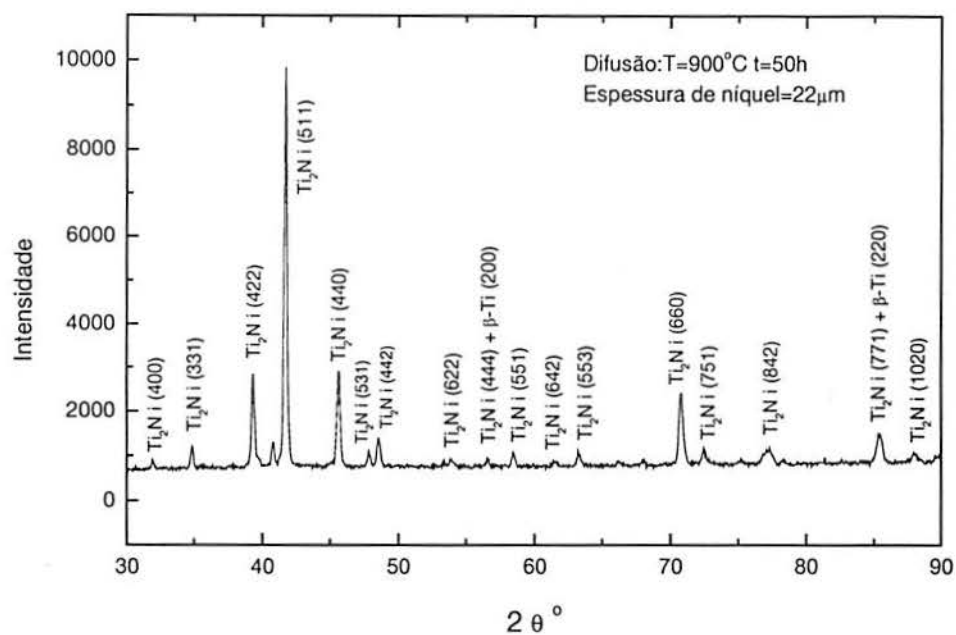


Figura 49 - Padrão de difração de raios X do intermetálico  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ . Radiação:  $\text{CuK}\alpha$ . Passo angular:  $0,05^\circ$ . Tempo de exposição por canal: 3s.

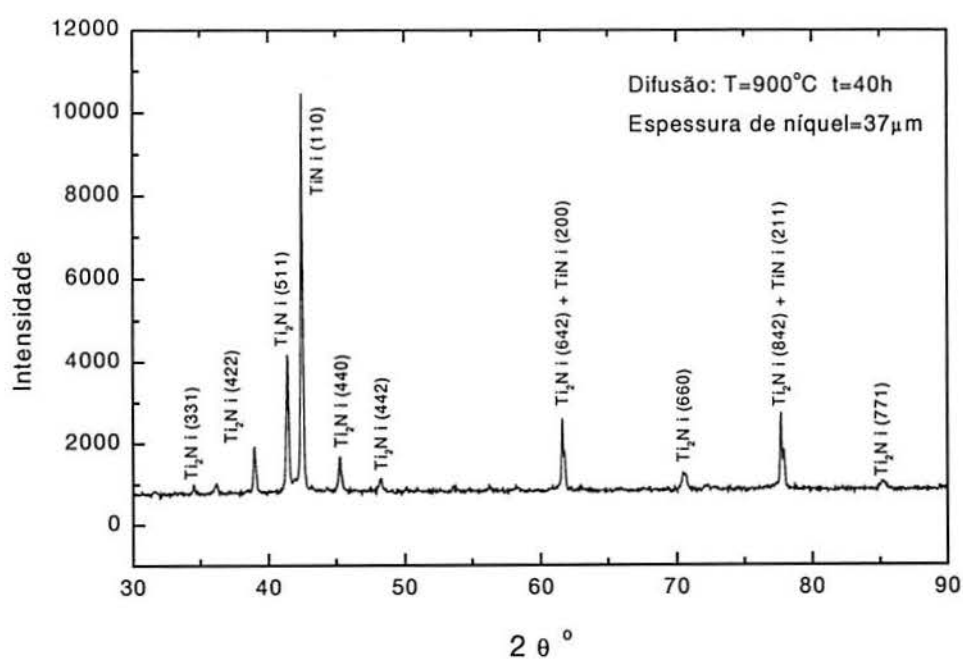
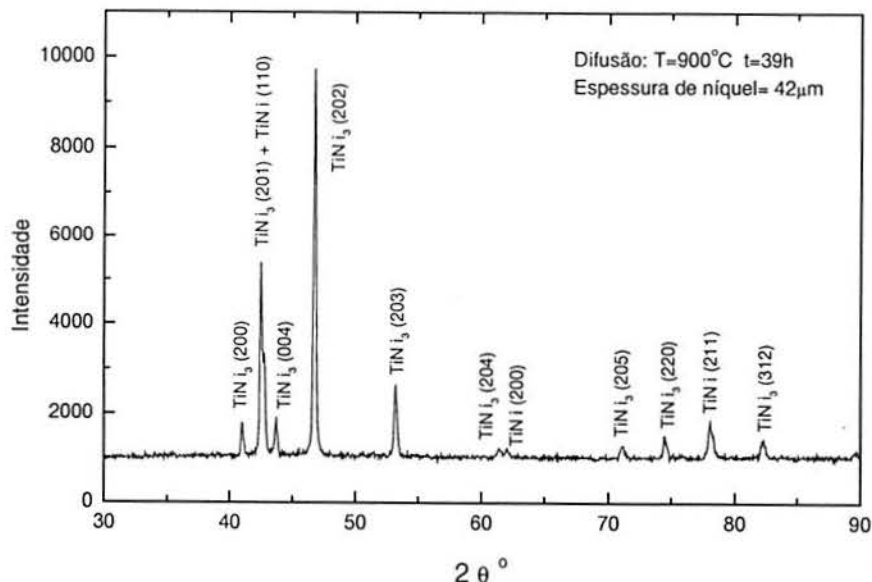


Figura 50 - Padrão de difração de raios X do intermetálico  $\text{TiNi}$ . Radiação:  $\text{CuK}\alpha$ . Passo angular:  $0,05^\circ$ . Tempo de exposição por canal: 3s.





**Figura 51 - Padrão de difração de raios X do intermetálico  $\text{TiNi}_3$ . Radiação:  $\text{CuK}\alpha$ . Passo angular:  $0,05^\circ$ . Tempo de exposição por canal: 3s.**

O padrão de difração de raios X da Figura 49 confirma que a microestrutura apresentada na Figura 44 é referente ao intermetálico  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ . Como pode-se perceber na Figura 49, alguns picos da fase- $\beta$  também foram identificados. É difícil dizer se estes picos são referentes aos precipitados observados na camada de  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  ou o feixe de raios X está atingindo o material do substrato, de forma que não seria prudente afirmar, via difração de raios X, a exata natureza destes precipitados.

Já o padrão de difração de raios X da Figura 50 define que a camada mais externa da microestrutura apresentada na Figura 45 é constituída pelo intermetálico  $\text{TiNi}$ . Para esta situação outros picos não referentes ao intermetálico  $\text{TiNi}$  são observados claramente. Tratam-se de picos referentes ao intermetálico  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ . Contudo, ao contrário do caso anterior, cálculos da penetração dos raios  $\text{X}^{(137)}$  indicaram que a máxima penetração, ao ângulo  $2\theta$  de  $90^\circ$ , é de, aproximadamente,  $13\mu\text{m}$ . A distância da superfície até a zona difusa de interface da Figura 45 (presença do intermetálico  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ ) é de, aproximadamente,  $20\mu\text{m}$ , de forma que os raios X não estão atingindo esta área. Assim, conclui-se que ocorre a precipitação de  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  em regiões subsuperficiais ou mesmo superficiais da camada de  $\text{TiNi}$ .

O padrão de difração de raios X da Figura 51 confirma a natureza da camada mais externa da microestrutura apresentada na Figura 46. Trata-se do intermetálico  $\text{TiNi}_3$ . Picos de difração

referentes ao intermetálico TiNi também são observados. Contudo, para esta situação, a camada mais externa é bastante “fina” de forma que o feixe de raios X pode ter atravessado a camada de TiNi<sub>3</sub>, atingindo o TiNi, fazendo com que picos deste intermetálico pudessem ser observados. Além disso, não observa-se a presença de precipitação.

É interessante que alguns comentários sejam traçados quanto aos resultados obtidos pela técnica de difração de raios X. Primeiramente, percebe-se que a formação seletiva dos diferentes intermetálicos na superfície é uma forma precisa de identificação destes intermetálicos. A técnica de lixamento, sugerida por alguns investigadores<sup>(18)</sup>, de sucessivas camadas, não é muito eficiente, visto que é difícil a remoção das camadas de uma forma uniforme. Além disso, as camadas de intermetálicos são de pequena espessura, o que acentua a dificuldade no processo de lixamento.

#### AS ANÁLISES QUÍMICAS QUANTITATIVAS EM MICROSSONDA

Análises químicas quantitativas foram realizadas por microsonda nas camadas de intermetálicos, bem como nos precipitados, a fim de confirmar a natureza das diversas fases formadas pelo tratamento de difusão de níquel. A tabela 6 apresenta os resultados obtidos.

**Tabela 6 - Resultados das análises químicas quantitativas realizadas nas diversas camadas de intermetálicos.**

Intermetálico	Composição química (% atômica)					
	Ti	Ni	Al	Mo	Sn	Si
Ti <sub>2</sub> Ni	67,5	29,3	2,8	0,1	0,1	0,3
TiNi	53,2	44,6	1,8	0,3	0,1	0,2
TiNi <sub>3</sub>	28,0	70,8	0,9	0,1	0,1	0,2

As composições químicas dos intermetálicos não seguem a exata estequiometria devido ao excesso de titânio observado em todos os três intermetálicos e devido à presença de outros elementos químicos, que estão presentes no material do substrato (liga Timetal 550), principalmente, o alumínio. É difícil explicar tais observações. Supõe-se que esteja ocorrendo um processo de interdifusão do níquel no titânio e do titânio no níquel. Tudo indica que esta interdifusão dos diversos elementos químicos é governada, pelo menos em parte, pelo grau de solubilidade destes elementos em ambas as fases  $\alpha$  e  $\beta$ . Existem elementos que são

estabilizadores da fase- $\alpha$ , tais como o alumínio e o silício e outros são estabilizadores da fase- $\beta$ , tais como o Ni, Mo e o Sn. Assim, a presença dos elementos químicos Al e Si, na camada de compostos, indica que estes elementos são rejeitados pela zona de difusão, que na temperatura de tratamento é composta quase que exclusivamente pela fase- $\beta$ . Justamente, como será mais detalhadamente comentado na seção que tratará da zona de difusão em tratamentos dúplex, a difusão do níquel para dentro do titânio faz com que cada vez mais fase- $\beta$  seja estabilizada, causando, conseqüentemente, uma crescente desestabilização da fase- $\alpha$ . A desestabilização desta fase causa a comentada rejeição de seus elementos estabilizadores em direção à camada de compostos.

Análises químicas quantitativas por microsonda adicionais foram realizadas para a identificação da natureza dos precipitados formados nas camadas de  $Ti_2Ni$  e  $TiNi$ . A tabela 7 apresenta os resultados obtidos.

**Tabela 7 - Resultados das análises químicas quantitativas realizadas nos precipitados presentes nas camadas de  $Ti_2Ni$  e  $TiNi$ .**

Precipitados na camada	Composição química (% atômica)					
	Ti	Ni	Al	Mo	Sn	Si
$Ti_2Ni$	83,2	9,0	1,8	4,4	0,7	0,9
$TiNi$	66,2	30,1	2,3	0,1	0,5	0,2

Pela metalografia da Figura 44 e algumas indicações do padrão de difração de raios X apresentadas na Figura 49, suspeita-se que os precipitados formados na camada de  $Ti_2Ni$  sejam de beta-transformada (microestrutura da zona de difusão). Pelo resultado da análise química destes precipitados (ver tabela 7), supõe-se que são partículas de beta-transformada. Esta suposição baseia-se, principalmente, no conteúdo de níquel destes precipitados, que é baixo o suficiente para descartar a possibilidade de se tratar de algum outro intermetálico. Além disso, o alto conteúdo de Mo é outro indicativo de que trata-se de beta-transformada, tendo em vista a grande solubilidade deste elemento na fase- $\beta$ .

Quanto aos precipitados presentes na camada de  $TiNi$ , tudo indica tratar-se do intermetálico  $Ti_2Ni$ , como concluído pelos cálculos de penetração dos raios X. A composição química destes precipitados (ver tabela 7) está muito próxima da composição da camada de  $Ti_2Ni$  apresentada na tabela 6. Além disso o resultado da difração de raios X da camada de  $TiNi$  não indicou a presença



de outras fases além desta última e do  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ .

Entretanto, a composição química dos diversos intermetálicos formados pelo tratamento de difusão de níquel não está muito precisa, se for considerada a exata estequiometria destas fases. As supostas razões para estas discrepâncias foram apresentadas. Contudo, a combinação das diversas técnicas de caracterização foi bastante eficiente, de forma que as diversas fases puderam ser identificadas.

Entretanto, os resultados a respeito da composição química do intermetálico  $\text{TiNi}$ , que é a fase de maior interesse, devem ser mais cuidadosamente analisados. Pelo diagrama de fases  $\text{Ti-Ni}$  da Figura 21, percebe-se que a faixa de estabilidade do  $\text{TiNi}$  é de 49,5 a 57atom.%. Assim, o valor em torno de 44atom.%, encontrado pelas análises químicas quantitativas, está fora desta faixa. Ainda que a presença de outros elementos químicos, neste material, possa estar exercendo alguma influência, acredita-se que o alto teor de titânio possa ser o maior responsável. A técnica de GDS foi empregada para obter informações adicionais e auxiliar a esclarecer este ponto.

#### A TÉCNICA DE GDS (GLOW DISCHARGE SPECTROSCOPY)

O equipamento de GDS foi calibrado com a liga de titânio utilizada nos experimentos (Timetal 550), bem como com a chapa de níquel usada nas eletrodeposições.

A Figura 52 apresenta o perfil de concentração dos elementos químicos ao longo da camada de compostos e parte da zona de difusão. A microestrutura utilizada para a obtenção de tal perfil foi a que continha todos os três intermetálicos, isto é, a microestrutura apresentada na Figura 46.

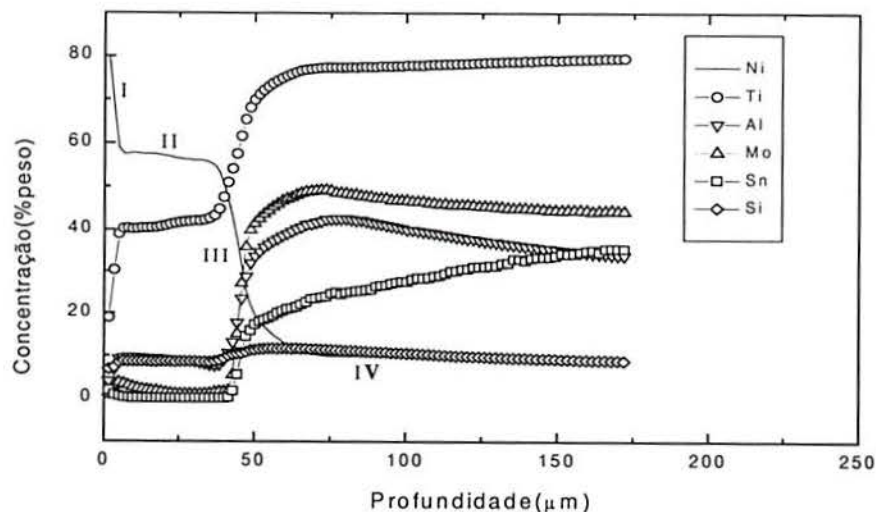


Figura 52 - Perfil de concentração dos elementos químicos por GDS ao longo da camada de compostos e parte da zona de difusão da microestrutura apresentada na Figura 46.

O perfil de concentração de Ni da Figura 52, pode ser utilizado para se obter informações a respeito das composições químicas dos diferentes intermetálicos. De acordo com a microestrutura apresentada na Figura 46, o primeiro intermetálico, a partir da superfície para dentro do corpo de prova, é o  $\text{TiNi}_3$ , seguido pelo  $\text{TiNi}$  e  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ . Supostamente, pode-se dividir a curva de concentração de níquel em quatro regiões a saber, isto é, I, II, III e IV.

O primeiro ponto da curva de níquel (região I) indica uma concentração deste elemento de, aproximadamente, 80% em peso ( $\sim 75\text{atom.}\%$ ), o que coincide bem com a exata estequiometria do  $\text{TiNi}_3$ . O teor de Ti está abaixo do esperado, muito provavelmente devido à presença de outros elementos na camada de compostos como o alumínio, principalmente. O resultado desta análise por GDS confirma a presença destes outros elementos na camada de compostos, como indicado pelas análises químicas quantitativas.

Supondo-se que a região II refere-se ao intermetálico  $\text{TiNi}$ , o patamar de concentração dos elementos químicos faz com que seja possível a determinação da composição química deste intermetálico. A concentração de Ni assumiu o valor aproximado de 57,5% em peso ( $\sim 51\text{atom.}\%$ ), resultado que é bastante divergente daquele observado pela análise química quantitativa ( $\sim 44\text{atom.}\%$ ). Pode-se apresentar pelo menos duas razões para se concluir que o resultado da técnica de GDS seja mais preciso. Primeiro, de acordo com o diagrama de fases do sistema Ti-Ni, a faixa de estabilidade do  $\text{TiNi}$  é de 49,5 a 57atom.%, de forma que o valor de 51atom.% é muito mais adequado do que o valor de 44atom.% indicado pela análise química

quantitativa. A segunda razão está baseada na Figura 23, que apresenta a relação entre o conteúdo de níquel e a temperatura  $M_s$ , e dos resultados da difração de raios X do intermetálico TiNi. Este intermetálico pode existir em duas estruturas, isto é, austenita e martensita. O conteúdo de níquel no material determinará a temperatura  $M_s$ <sup>(77)</sup> e, portanto, a microestrutura estável à temperatura ambiente. De acordo com os resultados obtidos pela técnica de GDS, o conteúdo de níquel no TiNi está em torno de 51atom.%. Para esta concentração de Ni, a temperatura  $M_s$  se encontra abaixo da temperatura ambiente, fazendo com que a microestrutura estável seja a austenita, o que está de acordo com os resultados obtidos pela difração de raios X. Uma outra observação que sustenta as suposições acima diz respeito a dureza do TiNi, a qual está em torno de 280HV<sub>0,1</sub>, o que concorda com o valor encontrado para a microestrutura austenítica<sup>(77)</sup>.

A região III, por suposição, representa o perfil de concentração do intermetálico Ti<sub>2</sub>Ni e, finalmente, a região IV se refere à zona de difusão, cujo conteúdo de níquel está em torno de 9% em peso.

#### 6.5.1.2 O tratamento térmico

Os corpos de prova submetidos ao tratamento de difusão de níquel devem ser tratados termicamente para a recuperação das propriedades mecânicas originais do material do substrato, bem como conferir aumento de dureza da zona de difusão.

A principal propriedade deteriorada por longos períodos de tempo a alta temperatura é a resistência à fadiga. Este é um ponto muito importante na engenharia de superfície do titânio e suas ligas. Existem tratamentos efetivos para o incremento das propriedades tribológicas do titânio e suas ligas que encontram limitações, em aplicações práticas, por acarretarem queda acentuada das propriedades de fadiga do componente. A nitretação à plasma, por exemplo, poderá causar uma redução de 10-30% na resistência à fadiga em rotação-flexão<sup>(54)</sup>. Para esta situação o tratamento térmico não pode ser empregado, tendo em vista a alta dureza e, portanto, fragilidade da camada de compostos formada.

Assim, se o tratamento térmico não pode ser posteriormente realizado, é necessário que se fixe baixas temperaturas de tratamento. O grande problema é que a difusão, tanto intersticial como substitucional, no titânio e suas ligas é bastante limitada, de forma que altas temperaturas são necessárias para que uma apreciável difusão possa ocorrer.

O segundo ponto a ser considerado é o aumento de dureza da zona de difusão. Se médios a altos carregamentos forem aplicados, a camada de compostos precisa encontrar sustentação



mecânica no substrato para que este não escoe plasticamente, levando à flexão e fratura da camada de compostos.

No tratamento térmico dos corpos de prova que sofreram difusão de níquel é necessário que um envelhecimento seja aplicado para que ocorra aumento de dureza do substrato. Visto que os átomos de níquel e titânio apresentam, aproximadamente, o mesmo raio atômico, a difusão de níquel no titânio não causa apreciável distorção do reticulado cristalino e apenas um pequeno aumento de dureza é observado. Desta forma, o envelhecimento se faz necessário para que partículas de fase- $\alpha$  secundária e, talvez, de intermetálicos Ti-Ni precipitem, garantindo o aumento de dureza.

O objetivo desta investigação foi a formação de zonas de difusão endurecidas de grande espessura, visto que o objetivo foi produzir microestruturas resistentes a altos carregamentos. Assim, a temperatura de 900°C foi escolhida como a temperatura de difusão e longos tempos foram empregados para que ocorresse uma pronunciada difusão. Os tratamentos de difusão realizados a 900°C por 40h, por exemplo, levam à formação de uma zona de difusão endurecida de profundidade superior a 0,5mm.

Pela avaliação metalográfica apresentada, observou-se que o intermetálico  $Ti_2Ni$  é bastante frágil, o que foi evidenciado pela presença de trincas em todas as microestruturas formadas pelo tratamento de difusão de níquel. É claro que durante a preparação dos corpos de prova (corte e lixamento), tensões suficientemente altas podem levar à fratura da camada de compostos. Contudo, pela Figura 48, foi possível evidenciar que, realmente, o intermetálico  $Ti_2Ni$  é frágil.

As metalografias dos corpos de prova espécimens tratados termicamente indicaram que o grau de trincamento foi acentuado pelo tratamento térmico.

#### 6.5.1.3 Ensaios de desgaste

Após a difusão de níquel e tratamento térmico, os corpos de prova estão prontos para serem submetidos aos ensaios de desgaste.

#### O ENSAIO DE CAPACIDADE DE SUSTENTAÇÃO DE CARGA ("LOAD BEARING CAPACITY")

Ensaios de capacidade de sustentação de carga foram realizados de acordo com o procedimento experimental descrito. Sendo que, a princípio, o objetivo do tratamento de difusão de níquel foi formar microestruturas resistentes a altos carregamentos, decidiu-se iniciar este ensaio com a carga de 20Kg, com e sem lubrificação (óleo), e velocidade de rotação de 200rpm.

Prepararam-se corpos de prova das três microestruturas apresentadas nas Figuras 44 a 46, de forma que a resposta em desgaste dos diversos intermetálicos pudesse ser obtida. Imediatamente após o início dos ensaios, uma alta fricção foi observada e o ensaio interrompido. O exame dos corpos de prova indicava completa falha da camada de compostos com a exposição do substrato. Todas as três microestruturas apresentaram o mesmo resultado, isto é, as camadas de compostos não foram resistentes o suficiente para suportar, em deslizamento, o carregamento normal de 20kg.

Quando o material do substrato é exposto (superfície do titânio), um alto coeficiente de fricção é gerado ( $\sim 0,4$ - $0,45$ ) e severo desgaste adesivo é observado. Isto se deve às propriedades de superfície do titânio, como a alta reatividade, por exemplo. Ainda que para o caso dos corpos de prova submetidos à difusão de níquel e tratamento térmico, uma relativa alta dureza seja observada na zona de difusão ( $\sim 650\text{HV}_{0.1}$ ), o material ainda é titânio e apresenta o mesmo sofrível comportamento tribológico. A Figura 53 apresenta as "wear tracks" (trilhas de desgaste) no disco de aço após os testes de "load bearing capacity" em que ocorreu total falha da camada de compostos e em que a superfície do titânio foi exposta.



Figura 53 - "Wear tracks" no disco de aço após os testes de "load bearing capacity" em que ocorreu total falha da camada de compostos e exposição do titânio.

Pela Figura 53 percebe-se uma grande transferência de material, indicando um mecanismo de desgaste adesivo.

Análises químicas qualitativas via microsonda ( ver Figura 54) nos discos de aço usados como "counterparts" indicaram picos de titânio, caracterizando grande adesão (soldagem a frio) e transferência de material.

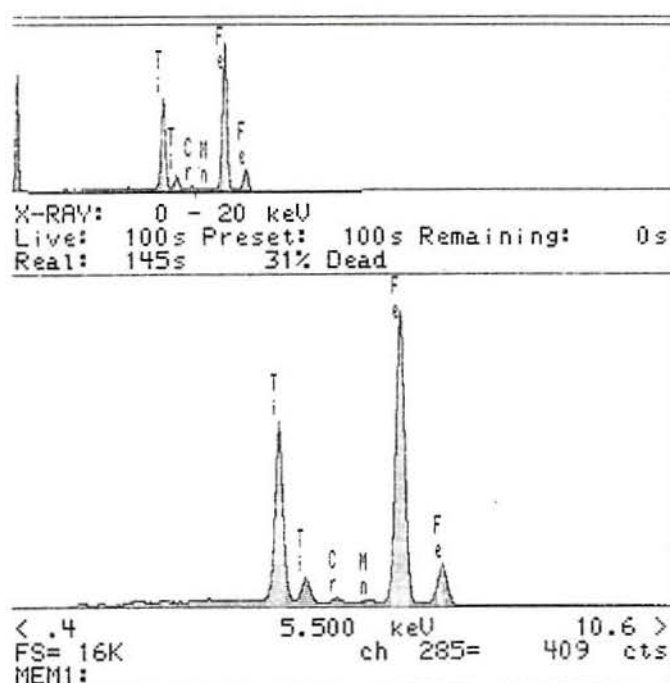


Figura 54 - Resultado da análise química qualitativa via microsonda das áreas em que se observa transferência de material para o disco.



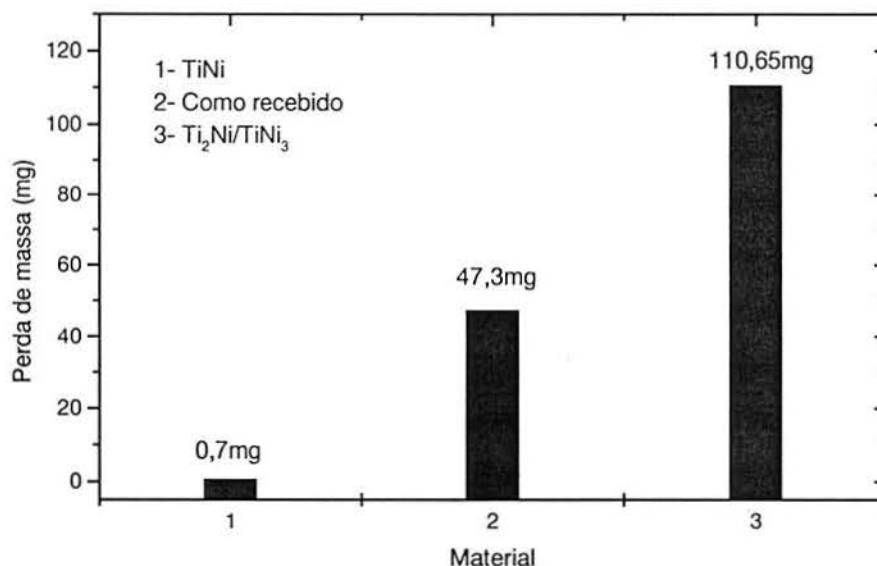
Ensaaios sem emprego de lubrificação foram realizados sendo que apresentaram os mesmos resultados.

Basicamente, o ensaio de “load bearing capacity” fornece uma idéia do nível de carregamento máximo que o material (no caso as camadas de compostos, visto que o titânio não tratado apresenta severo desgaste mesmo para muito baixos carregamentos) suporta sem entrar em um regime de desgaste severo. Visto que a carga de 20Kg foi um valor em excesso, testaram-se menores carregamentos, para as diferentes microestruturas, com a presença e ausência de lubrificante e velocidade de 200rpm. Somente a microestrutura apresentada na Figura 45 (o intermetálico TiNi na superfície) apresentou bons resultados e estes foram observados para carregamentos de até 10Kg e ausência de lubrificação. Assim pode-se dizer que o “load bearing capacity” desta microestrutura é 10kg. As outras duas microestruturas que continham os intermetálicos  $Ti_2Ni$  e  $TiNi_3$  não suportaram, praticamente, nenhum carregamento.

Com a determinação do “load bearing capacity” da única microestrutura resistente (TiNi), os ensaios de desgaste propriamente dito foram realizados.

#### O DESGASTE POR DESLIZAMENTO

Ensaaios de desgaste em deslizamento foram realizados conforme condições determinadas pelos resultados dos testes de “load bearing capacity”, isto é, carga de 10Kg, não lubrificado e velocidade de 200rpm. Corpos de prova de titânio não tratado foram também testados para comparação de resultados. Durante os 10 minutos de teste, o coeficiente de fricção, definido pelo momento de fricção (ver equação 9 e 10) fornecido pelo equipamento de teste, manteve-se baixo (0,2) e estável, com indicações de desgaste muito pequeno. Já para os corpos de prova não tratados, um alto e instável coeficiente de fricção foi desenvolvido, indicando severo desgaste adesivo. A Figura 55 apresenta os resultados dos testes de desgaste para os materiais tratados ( $Ti_2Ni$ , TiNi e  $TiNi_3$  na superfície) e não tratados. Os valores observados representam a média de três medidas de perda de massa em miligramas dos corpos de prova após os 10 minutos de teste.



**Figura 55 - Perda de massa em miligramas de corpos de prova tratados e não tratados em desgaste por deslizamento. Carga=10Kg. Não lubrificado. Velocidade=200rpm.**

Para as condições estabelecidas nos ensaios, observa-se um incremento considerável de resistência ao desgaste.

Foi realizada avaliação em microscopia eletrônica de varredura dos corpos de prova tratados (TiNi) e das "counterparts" (discos). Nos discos de aço, praticamente, não foi observada transferência de material. O que se observa são dois fortes riscos paralelos, que indicam onde o contato se estabeleceu. A técnica de eletrodeposição de níquel e a posterior difusão fazem com que uma camada de níquel e, conseqüentemente, de compostos mais espessos sejam formados nas arestas dos corpos de prova. Para algumas situações, este efeito foi tão acentuado que, nesta áreas, ocorreu a formação de uma microestrutura diferente da principal. Observou-se que este fenômeno é mais pronunciado a medida que a temperatura de tratamento aumenta. Para o caso da microestrutura que apresentou resposta positiva aos ensaios de desgaste (microestrutura com o TiNi na superfície), ocorreu a formação de  $\text{TiNi}_3$  nas arestas dos corpos de prova como resultado desse efeito e assim a pequena perda de massa observada pode ter como origem o desgaste desta microestrutura de "aresta".

A avaliação em microsonda das áreas que apresentaram pequena quantidade de material transferido (adjacente a um dos riscos) mostrou picos de titânio e níquel, o que é uma indicação de que ocorreu a transferência do material do intermetálico para o disco, muito provavelmente

devido ao desgaste da microestrutura das arestas.

As Figuras 56 e 57 apresentam as áreas, no bloco, onde o desgaste observado ocorreu.

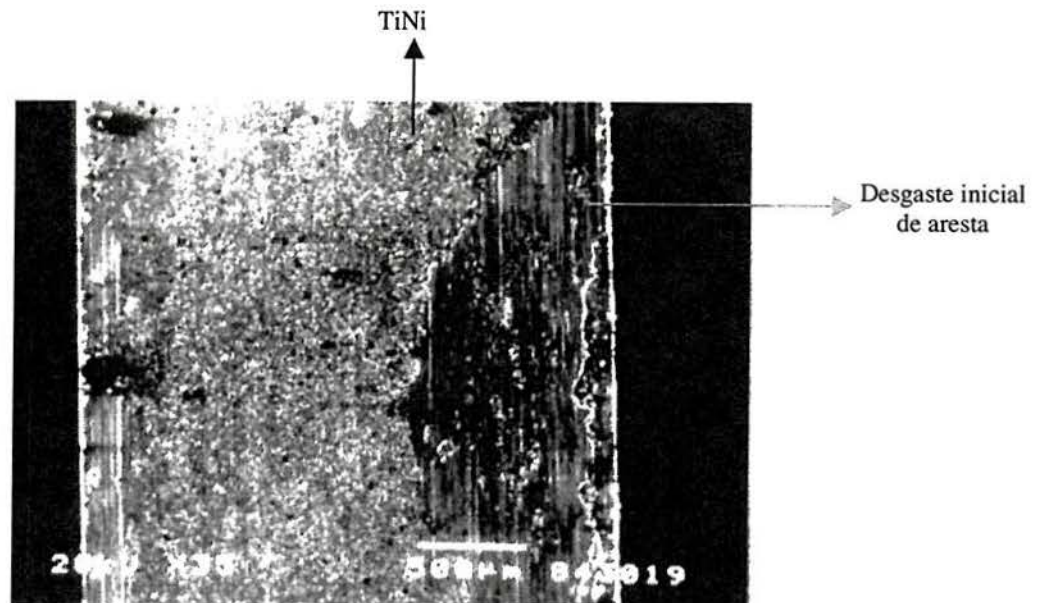


Figura 56 - Áreas de desgaste no bloco observadas após os ensaios de desgaste.

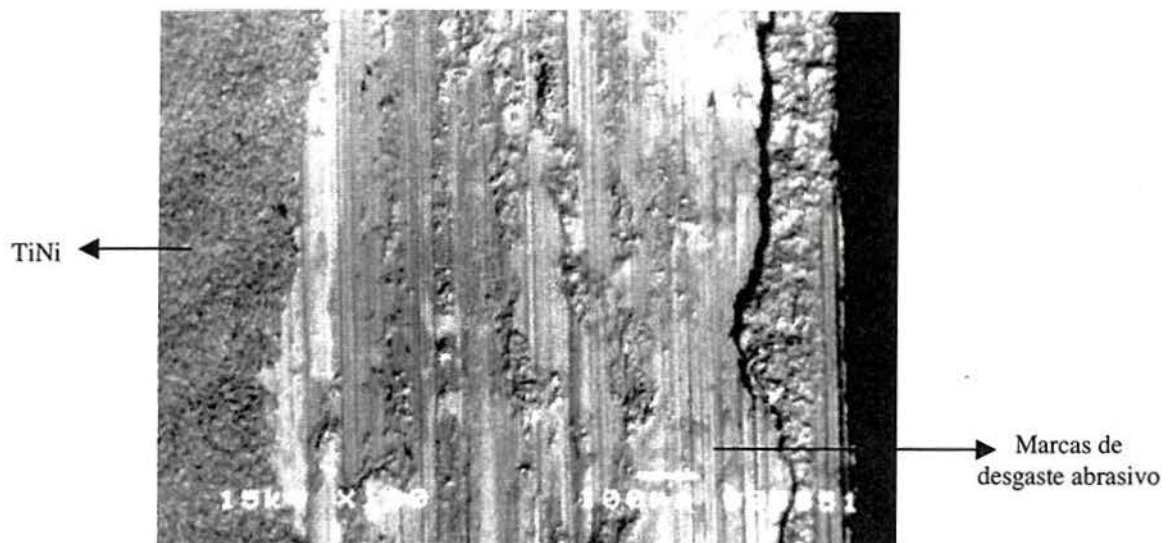


Figura 57 - Mesmo que a Figura anterior, mas em maior magnificação.

Por suposição, poderia-se afirmar que o desgaste iniciou nas arestas e se propagou em direção ao centro do corpo de prova, causando a remoção ou "delaminação" de parte da camada de compostos.

A partir dos resultados acima descritos, é possível descrever os mecanismos de desgaste desenvolvidos.



Para os corpos de prova não tratados observa-se o mecanismo ou modo de desgaste considerado característico do titânio e suas ligas, isto é, forte adesão e grande transferência de material para a superfície oposta de contato.

Já para os corpos de prova que contêm a camada de TiNi na superfície, o pequeno desgaste observado ocorreu devido ao desgaste da microestrutura de "borda" (TiNi<sub>3</sub>), a qual acabou interferindo na própria performance da camada de TiNi. Foi observada uma pequena transferência de material do intermetálico para o disco, o que foi constatado pela presença de picos de níquel e titânio nas análises químicas qualitativas. Esta microestrutura de aresta (alta dureza) acabou por gerar altas tensões de contato no início do teste, levando ao "riscamento" do disco. Após os primeiros instantes de teste, partículas de desgaste (debris), provavelmente de TiNi<sub>3</sub> foram geradas, causando o desgaste abrasivo no bloco. Assim, devido a baixa dureza do intermetálico TiNi (<300HV<sub>0,1</sub>), profundas cavidades (grooves) foram formadas (ver Figura 57). Contudo, é interessante que se comente que após os 10 minutos de teste, a fricção ainda era baixa, o que é uma indicação de que o material de substrato não foi atingido devido a camada de TiNi que o protegeu.

Mesmo para baixos níveis de carregamento (menores do que 10Kg), a performance, em deslizamento lubrificado, da microestrutura que contém TiNi na superfície não foi satisfatória, indicando os mesmos resultados do titânio não tratado. Pelo mecanismo de desgaste apresentado no parágrafo anterior, pode-se supor que a transferência e retransferência de aço e, principalmente, partículas de TiNi, exerce fundamental influência na performance da camada de TiNi. Acredita-se que a adesão de fragmentos ou partículas de TiNi, no bloco do tratado, criam uma camada deste material, evitando ou retardando o desgaste. Com o decorrer do deslizamento, ocorre o encruamento desta camada e este aumento de dureza acaba incrementando as propriedades tribológicas desta camada. Já para o ensaio lubrificado, estas partículas oriundas do desgaste da camada de TiNi são "lavadas" para fora da área de contato, o que elimina o efeito positivo da camada de adesão.

É difícil explicar porque as duas outras microestruturas, isto é, Ti<sub>2</sub>Ni e TiNi<sub>3</sub> falharam prematuramente. Ambas microestruturas suportaram as condições de teste por alguns minutos desenvolvendo fricção média, com coeficiente em torno de 0,25-0,30. Acredita-se que a falha destas microestruturas ocorreu devido ao acentuado grau de trincamento observado na camada de Ti<sub>2</sub>Ni. Esta é a camada que confere ligação (bonding) da inteira multi-camada de compostos ao substrato e assim acredita-se que as tensões geradas pela fricção levaram à nucleação e

interligação de trincas observadas em todas as três microestruturas (ver Figuras 44 a 46) e completa falha da camada.

Para o intermetálico TiNi, acredita-se que as boas propriedades de desgaste foram as responsáveis pela baixa fricção gerada e, conseqüentemente, pelo melhor desempenho em desgaste. Uma vez que o momento de fricção gerado foi baixo, também a sollicitação mecânica foi baixa e, ainda que a mesma camada trincada de Ti<sub>2</sub>Ni esteja presente, as tensões geradas não foram suficientes para causar o arrancamento da camada inteira.

Mesmo que a literatura afirme que o material TiNi seja resistente ao desgaste por erosão e muito pouca informação exista a respeito do comportamento deste material em deslizamento (sliding), acredita-se que a carga de 10Kg não representa um resultado muito satisfatório. Supõe-se que, da mesma forma que para as outras duas microestruturas, o grau de trincamento da camada de Ti<sub>2</sub>Ni possa estar exercendo forte influência. Quando o carregamento é baixo, as tensões geradas pela fricção acabam se localizando principalmente na camada de TiNi e as propriedades “especiais” (pseudoelasticidade) deste material fazem com que este resista. Contudo, quando o carregamento é aumentado, as máximas tensões de cisalhamento devido à fricção começam a se localizar em pontos mais distantes da superfície e, eventualmente, se posicionando sobre a camada fragilizada (trincada) de Ti<sub>2</sub>Ni, levando à falha de toda a camada de compostos.

É importante comentar que não se sabe exatamente se o trincamento da camada de Ti<sub>2</sub>Ni ocorreu durante a sua formação ou é uma conseqüência do processo de preparação metalográfica dos corpos de prova. Talvez os intermetálicos TiNi<sub>3</sub> e Ti<sub>2</sub>Ni, simplesmente, não apresentem resistência ao desgaste por deslizamento.

É difícil afirmar que as propriedades especiais (pseudoelasticidade e efeito memória) do material TiNi estejam sendo acionadas durante os ensaios de desgaste que indicaram bons resultados. Contudo, ainda que este não seja o caso, o TiNi também é caracterizado por apresentar excelente tenacidade e capacidade de encruamento, características relevantes quando o fenômeno desgaste é considerado.

Ainda que de uma forma aproximada, é interessante realizar alguns cálculos para evidenciar a magnitude das tensões envolvidas no ensaio de desgaste por deslizamento que apresentaram resultados relativamente satisfatórios. Os seguintes dados serão considerados nos cálculos.

Carga = 10Kg

Raio do disco (counterpart) = 0,025m

$p$  = carga/linha de contato

$\nu_1 = \nu_2 = 0,3$

$E_1 = 210 \times 10^9 \text{ N/m} - \text{TiN}$

$E_2 = 82,5 \times 10^9 \text{ N/m}$  (referência 106) – Aço do disco

Linha de contato =  $2,5 \times 10^{-3} \text{ m}$

O valor “ $p$ ”, como descrito, é a razão da carga pela linha de contato e representa o momento em que o contato, primeiramente, se estabelece (sem desgaste). Para o caso da configuração bloco no disco, o contato se estabelece através de uma linha. Esta linha de contato é a espessura do bloco ou disco, o que for menor.

Assumiu-se que o coeficiente de Poisson ( $\nu$ ) é o mesmo para os dois materiais, o que não é uma aproximação muito imprecisa.

Mantendo-se os cálculos nas mesmas unidades obtiveram-se os seguintes resultados:

Tensão normal de contato =  $q_0 = 180 \text{ MPa}$

Máxima tensão cisalhante abaixo da superfície =  $\tau_{\text{MAX}} = 54 \text{ MPa}$

Ponto de máxima tensão cisalhante abaixo da superfície =  $z = 107 \mu\text{m}$

Os resultados relativos à tensão normal de contato e da máxima tensão cisalhante abaixo da superfície parecem aceitáveis. Contudo, o resultado referente à profundidade de máxima tensão cisalhante indica um valor um tanto exagerado. É improvável que, para uma carga considerada baixa (10Kg), a máxima tensão cisalhante se posicione tão profundamente. Na verdade os cálculos realizados foram baseados no modelo elaborado por Hertz, o qual não considera o efeito da fricção (condição estática). Com a fricção, todas as linhas de mesma tensão cisalhante, abaixo da superfície, serão deslocadas em direção à superfície (ver Figura 5), de forma que o ponto de máxima tensão cisalhante será mais próximo da superfície.

Uma formulação mais precisa tem sido elaborada, em que se utilizam técnicas de elementos finitos, por exemplo, para o tratamento matemático. Contudo, para os cálculos, os projetistas ainda utilizam as fórmulas descritas pelo contato Hertziano, que apesar de não muito exatas, fornecem uma precisão aceitável.

Ainda que resultados relativamente interessantes tenham sido observados para a microestrutura TiNi sob carregamento de 10Kg, os resultados dos cálculos de pressão normal de contato e profundidade da máxima tensão cisalhante indicam que os objetivos originais não foram atingidos. A intenção era formar microestruturas resistentes a altos carregamentos, isto é, microestruturas que suportassem tensões de contato da ordem de 1000MPa. Além disso, a zona



de difusão endurecida ficou em torno de 500 $\mu$ m, o que acaba sendo um valor em excesso, visto que o ponto da máxima tensão cisalhante localiza-se (não considerando-se os efeitos da fricção) ao ponto de, aproximadamente, 107 $\mu$ m abaixo da superfície.

Os resultados obtidos sugerem que modificações no processo deveriam ser realizadas. Não existe a necessidade de espessas zonas de difusão endurecidas, visto que a camada de compostos, de qualquer forma, não é resistente a altos carregamentos. Assim, pode-se diminuir os tempos de tratamento e concentrar a atenção na composição e natureza da camada de compostos. Da mesma forma, pode-se, pelo menos por enquanto, dispensar o tratamento térmico de solubilização e envelhecimento, visto que não existe a necessidade de um aumento de resistência da zona de difusão.

Partindo-se dessas considerações, novos tratamentos foram realizados nos quais a preocupação maior diz respeito a camada de compostos. O objetivo foi formar camadas de Ti<sub>2</sub>Ni menos frágeis. Isso foi obtido através do emprego de menores temperaturas de tratamento. Tratamentos realizados a 800°C produziram camadas de Ti<sub>2</sub>Ni bem mais tenazes, sendo que não foi observado trincamento. Contudo, nesta temperatura de tratamento, a zona de interface difusa, descrita na Figura 45, forma-se para quase toda a área da camada de TiNi, o que, como descrito pela literatura<sup>(77)</sup>, afeta negativamente o comportamento em desgaste deste material. Tratamentos realizados a 850°C apresentaram melhores resultados em termos do nível de trincamento da camada de Ti<sub>2</sub>Ni se comparados com os tratamentos realizados a 900°C. Contudo, observa-se também uma precipitação mais acentuada de Ti<sub>2</sub>Ni na camada de TiNi, o que também impõe prejuízos à resistência ao desgaste.

Assim, pode-se assumir que as diferentes camadas de compostos formadas pelo tratamento de difusão de níquel, não são efetivas para o incremento de resistência ao desgaste por deslizamento da liga de titânio Timetal 550, quando médios a altos carregamentos são aplicados.

## O DESGASTE ABRASIVO

Ainda que os objetivos iniciais do projeto não tenham sido alcançados plenamente, é interessante que outras características tribológicas do TiNi, como a resistência ao desgaste abrasivo e erosivo, sejam avaliadas.

Foram realizados ensaios de desgaste abrasivo e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 58. Também foram incorporados os resultados de corpos de prova não tratados e aqueles com a zona de difusão (primeira etapa do tratamento dúplex).

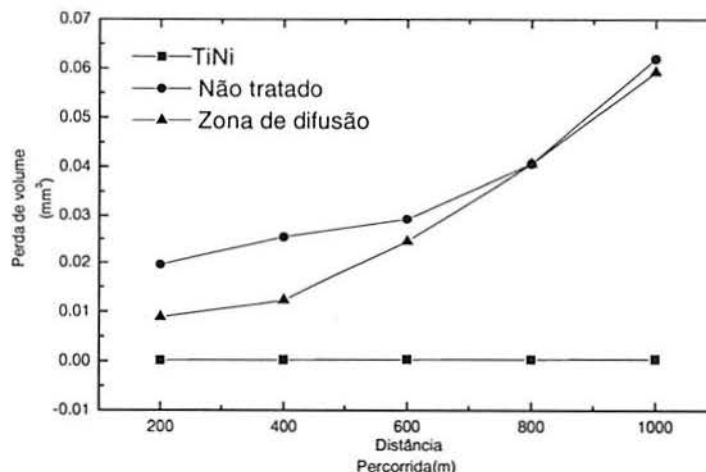
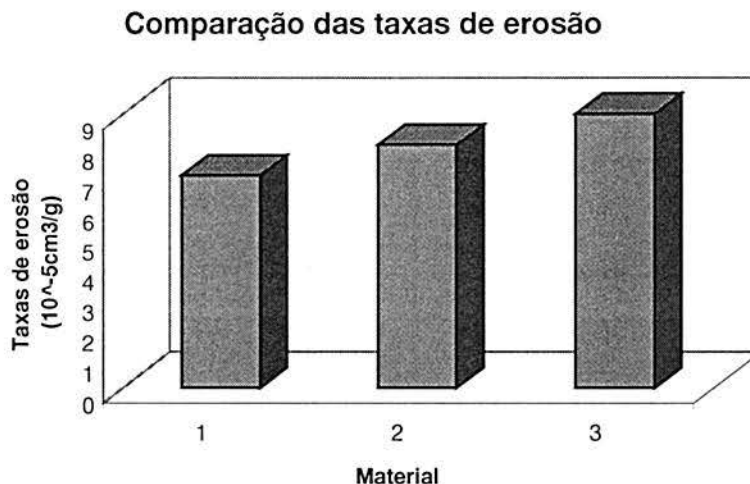


Figura 58 - Perda de volume versus distância percorrida pela bola nos ensaios de abrasão "ball cratering". Ângulo de inclinação = 45°. Velocidade de rotação = 500rpm.

A partir da Figura 58 observa-se que a perda de volume do corpo de prova contendo TiNi foi extremamente menor do que para o material não tratado. Em desgaste abrasivo, a principal propriedade a ser considerada é a dureza do material que está sendo avaliado, de forma que os resultados foram bastante surpreendentes já que a dureza do TiNi é consideravelmente menor do que a do material não tratado (TiNi=290HV<sub>0.1</sub>; não tratado=390HV<sub>0.1</sub>). Com base apenas nesta propriedade, é difícil explicar tal resultado. Talvez a propriedade de pseudoelasticidade do TiNi esteja sendo acionada durante o ensaio de abrasão. As asperezas da bola que rola sob a superfície do corpo de prova causam deformação plástica, deslocamento de material e, portanto, desgaste no corpo de prova não tratado. Já para o caso do TiNi, devido à propriedade de pseudoelasticidade, as asperezas da bola, quando passam pela superfície deste material, induzem transformações martensíticas acompanhadas por deformação "plástica", a qual reverte totalmente quando o carregamento é aliviado. Por outro lado, se esta propriedade de pseudoelasticidade não esteja participando do processo, é possível que a grande tenacidade e capacidade de encruamento do TiNi possam ser os fatores responsáveis pela sua excelente resistência ao desgaste abrasivo.

#### O DESGASTE EROSIVO

A Figura 59 apresenta os resultados obtidos nos testes de erosão. Novamente os resultados para a zona de difusão foram também incorporados e serão, posteriormente, comentados.



**Figura 59 - Resultados dos ensaios de erosão para as três microestruturas, isto é, 1- TiNi, 2- Não tratado e 3- Zona de difusão.**

Pela Figura 59 percebe-se que o comportamento do TiNi é melhor do que o material não tratado. Contudo, a diferença na taxa de erosão não é muito relevante. Acredita-se que as condições de teste foram muito severas, isto é, a velocidade de 30m/s promoveu uma excessiva energia de impacto das partículas de sílica. Talvez com menores velocidades de impacto fosse possível evidenciar uma melhor performance relativa em erosão da camada de TiNi. Com respeito a resistência à erosão, a principal propriedade a ser considerada é a tenacidade, ou melhor, para materiais dúcteis como o titânio e o TiNi, a capacidade de encruamento. Novamente, é difícil dizer se a propriedade de pseudoelasticidade do TiNi está sendo explorada. Se for o caso, com o choque das partículas erosivas, o TiNi se comportaria como um elastômero, assimilando a energia de choque na forma de transformações martensíticas, acompanhadas por deformações "plásticas" reversíveis.

Ainda que a performance do TiNi, em erosão, tenha se apresentado superior ao material não tratado, após um determinado tempo de teste, a inteira camada de TiNi foi erodida, atingindo o material base, sendo que a taxa de desgaste apresentada na Figura 59, refere-se a este tempo de teste. De fato, ao contrário de deslizamento, a erosão necessariamente incluirá o consumo de grande quantidade de material (necessidade de espessas camadas ou zonas modificadas), de forma que camadas finas, como para o caso da difusão de Ni, são consumidas e o material base é atingido.



#### 6.5.1.4 A técnica de nanoindentação

A Figura 60 apresenta as curvas de carregamento e descarregamento em nanoindentação das microestruturas TiNi e titânio não tratado.

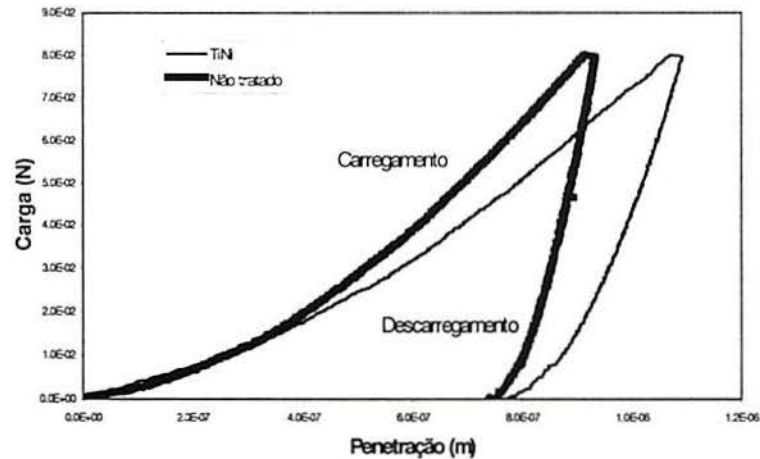


Figura 60 - Curvas carregamento versus descarregamento em nanoindentação.

Pela Figura 60, observa-se que para o mesmo carregamento máximo de 80mN, a penetração no TiNi foi maior, o que indica um menor valor de dureza. Contudo, observa-se também que a recuperação elástica é maior no TiNi, se comparada com o material não tratado.

A tabela 8 resume os resultados obtidos pelos testes de nanoindentação e apresenta, também, os resultados para o carregamento de 20mN.

Tabela 8 - Resultados obtidos pelos testes de nanoindentação.

Material-carga	Dureza(GPa)	Módulo elástico(GPa)	Recuperação elástica (%)	E/H
TiNi-20mN	4,33	87,59	15	20,22
TiNi-80mN	3,24	81,2	12	25,06
Ti-20mN	3,99	133,44	10,5	33,44
Ti-80mN	4,05	153,3	8,9	37,86

Pela tabela 8 observa-se que os valores de nanodureza estão acima daqueles encontrados por medidas de microdureza Vickers. Quanto ao titânio não tratado, as discrepâncias são mínimas, visto que o valor de microdureza medido foi de 390HV<sub>0,1</sub>. Contudo, para o TiNi, sob carregamento de 20mN, a diferença de nano para microdureza foi importante. O valor de microdureza medido foi de ~300HV<sub>0,1</sub>. Acredita-se que esta discrepância é observada devido à precipitação da dura fase de Ti<sub>2</sub>Ni na superfície ou primeiras camadas superficiais do TiNi, causando aumento de dureza local. Já quando a carga é de 80mN, a penetração do indentador é maior, reduzindo este efeito.

Quanto ao módulo de elasticidade, para o caso do TiNi, este se apresentou bastante próximo ao valor encontrado na literatura<sup>(41)</sup> que é de 82,5GPa. Já para o titânio não tratado, os valores encontrados pelos testes de nanoindentação se apresentaram acima da faixa de valores fornecida pela fabricante que é de 110-120GPa.

A recuperação elástica no TiNi foi superior ao titânio não tratado, como observado também nas curvas de carregamento e descarregamento. Contudo, de acordo com a revisão bibliográfica, esperava-se que a propriedade de pseudoelasticidade pudesse ser observada pelos testes de nanoindentação, de forma que a recuperação elástica fosse 100%, isto é, com a penetração do indentador, a deformação "plástica" seria acomodada pelas transformações martensíticas e, no descarregamento, ocorreria a recuperação desta deformação através de transformação reversa da martensita. É difícil dizer porque este fenômeno não foi observado. Acredita-se que a precipitação do Ti<sub>2</sub>Ni na camada de TiNi esteja afetando a pseudoelasticidade da camada de TiNi.

Uma outra possibilidade poderia se referir à composição química do TiNi que determina o comportamento em deformação, de forma que é difícil dizer se material apresentará a

propriedade de pseudoelasticidade ou o efeito memória. Se fosse o caso do efeito memória, seria necessário o aquecimento do material acima de  $A_f$ , para que houvesse a recuperação da deformação “plástica”.

Finalmente, a razão  $E/H$  indica que o material TiNi apresenta um maior potencial em ambientes de desgaste do que o titânio não tratado, uma vez que apresenta menores valores desta razão.

#### 6.5.1.5 Os ensaios de corrosão

Os corpos de prova para os ensaios de corrosão permaneceram na solução eletrolítica, em circuito aberto, por um tempo de 30 minutos. Corpos de prova de TiNi, titânio não tratado e zona de difusão foram analisados. Na solução de 3,5% de NaCl praticamente não foram observadas diferenças no potencial de corrosão em circuito aberto entre o titânio não tratado e a zona de difusão. Contudo, para a microestrutura contendo TiNi na superfície, o potencial de corrosão se apresentou-se mais positivo, ou seja, deslocado para a direção nobre.

A Figura 61 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica anódica das três microestruturas avaliadas.

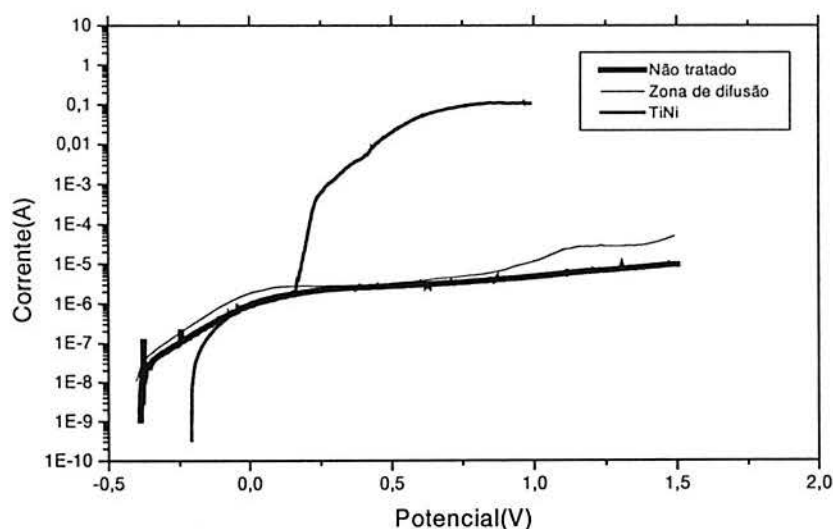


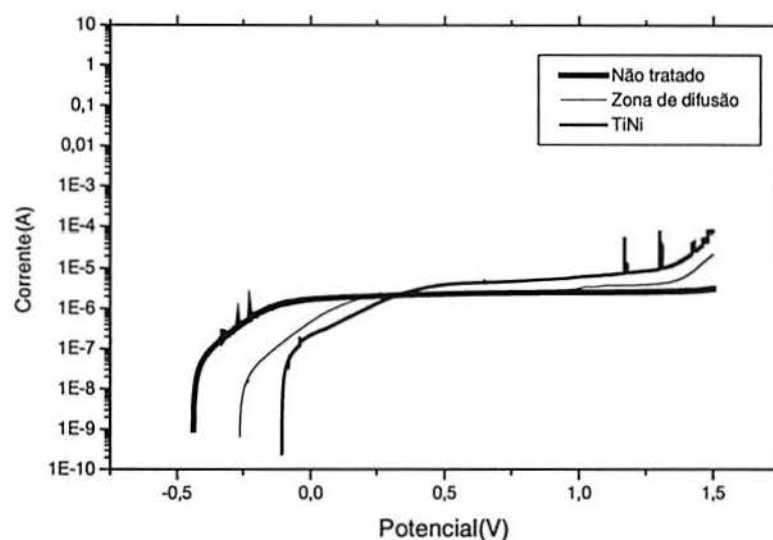
Figure 61 - Curva de polarização potenciodinâmica anódica para as microestruturas estudadas em 3,5% de NaCl.

Através da Figura 61 percebe-se que o comportamento eletroquímico da zona de difusão é praticamente o mesmo do material não tratado. Quanto à microestrutura que contém TiNi, até



+0,125V, a resposta eletroquímica foi também similar ao material não tratado. Contudo, após este potencial, uma radical mudança no sistema ocorreu, através de uma abrupta elevação da corrente, indicando severa corrosão. Exames do corpo de prova, após o ensaio, revelaram uma completa falha da camada de TiNi, o que evidenciou uma alta sensibilidade deste material a esta solução salina.

A Figura 62 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas para as mesmas três microestruturas em uma solução contendo 500ppm de NaCl. Esta concentração de NaCl representa a máxima concentração possível deste sal que pode ser encontrada em água "potável". Na verdade, esta concentração é bem menor do que o valor real. Contudo, por efeitos de evaporação pode-se atingir esta máxima concentração.



**Figure 62 - Curva de polarização potenciodinâmica anódica para as microestruturas estudadas em 3500ppm de NaCl.**

Pela Figura 62 pode-se observar que o potencial de corrosão do material não tratado, praticamente, não foi alterado. Contudo, a presença de níquel na zona de difusão, tornou o material mais nobre, deslocando o potencial de corrosão para um valor mais positivo. O TiNi apresentou um valor mais positivo para o potencial de corrosão, se comparado com aquele observado na solução eletrolítica contendo 3,5% de NaCl. Contudo, para potenciais maiores do que 1V e antes da evolução de oxigênio, houve a tendência de apresentar ruptura do filme passivo (consegue se repassar), indicado por picos de corrente e início de transpassividade.

## 6.5.2 O TRATAMENTO DÚPLEX

Uma rota alternativa do tratamento de difusão de níquel é a utilização da zona de difusão como base (sustentação mecânica) para um revestimento anti-fricção. A literatura<sup>(40)</sup> comenta a respeito do potencial da zona de difusão de níquel em tratamentos dúplex. Contudo, o objetivo era criar esta zona de difusão com intermetálicos na superfície, sendo que depois estes seriam removidos por um processo químico ou mecânico.

Nesta investigação, decidiu-se encontrar os parâmetros do tratamento de difusão de níquel que formassem zonas de difusão sem intermetálicos na superfície, o que dispensaria uma etapa posterior de remoção da camada de compostos.

### 6.5.2.1 Caracterização microestrutural

As técnicas de microscopia ótica, eletrônica de varredura, eletrônica de transmissão, difração de raios X e GDS foram utilizadas para o monitoramento das transformações da zona de difusão com o tratamento térmico, e assim esclarecer o exato mecanismo de endurecimento da zona de difusão.

Duas temperaturas e dois tempos de tratamento foram investigados. A tabela 9 apresenta os parâmetros tempo, temperatura e espessura de níquel eletrodepositado para formar zonas de difusão livres de camadas de intermetálicos superficiais.

**Tabela 9 - Parâmetros do tratamento de difusão de níquel para formar zonas de difusão sem camadas de intermetálicos superficiais para a liga Timetal 550.**

T (°C)	Tempo (h)	
	20	40
850	2µm	4µm
900	5µm	10µm

Somente para a condição de 900°C por 40h é que foi possível observar a formação de algum intermetálico nas arestas dos corpos de prova. Contudo, este efeito pode ser corrigido se estas arestas forem "arredondadas" antes da eletrodeposição.

As Figuras 63 a 66 apresentam as zonas de difusão formadas para as condições de tratamento estabelecidas na tabela 9.

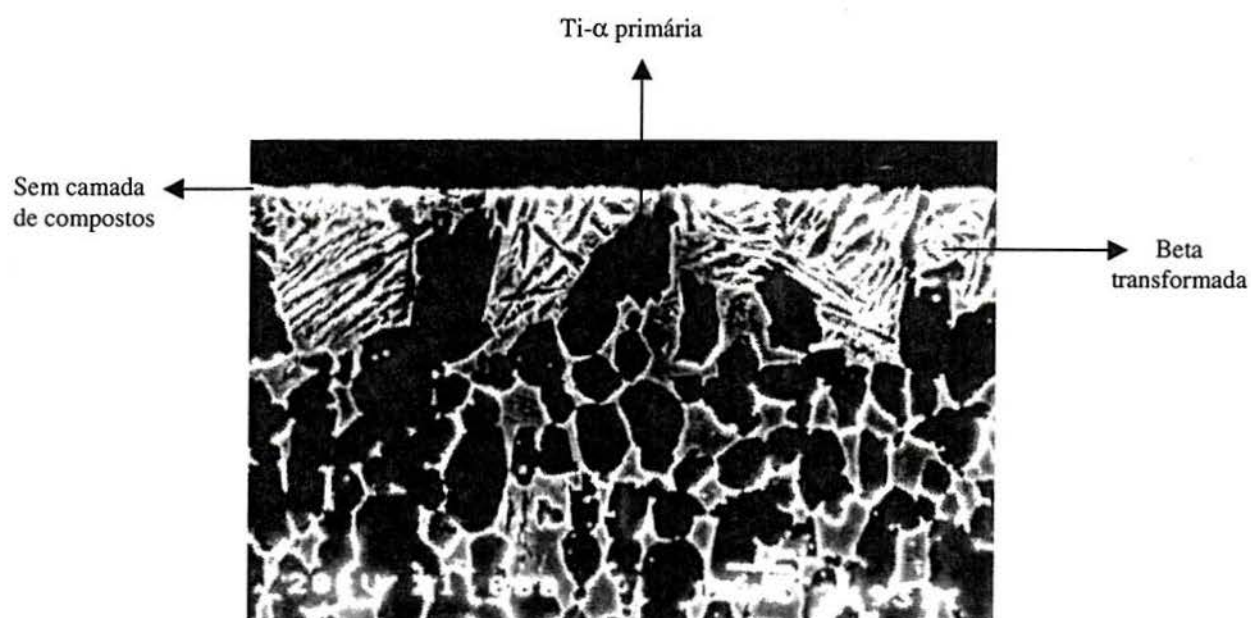


Figura 63 - Zona de difusão formada a 850°C por 20h e espessura de níquel de 2μm.

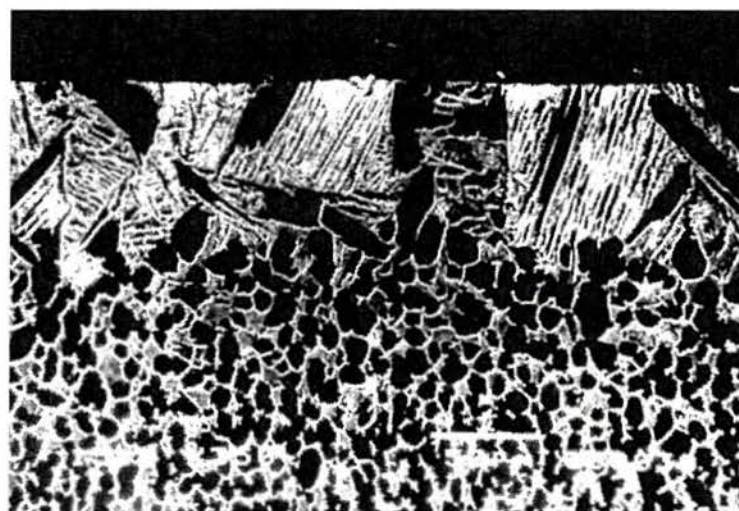


Figura 64 - Zona de difusão formada a 850°C por 40h e espessura de níquel de 4μm.



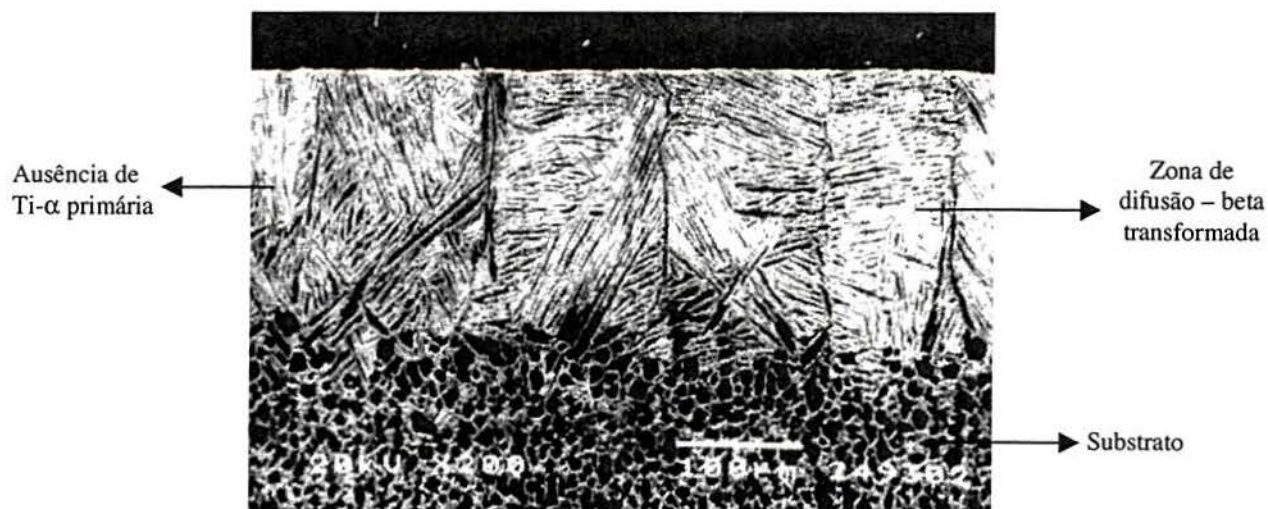


Figura 65 - Zona de difusão formada a 900°C por 20h e espessura de níquel de 5μm.

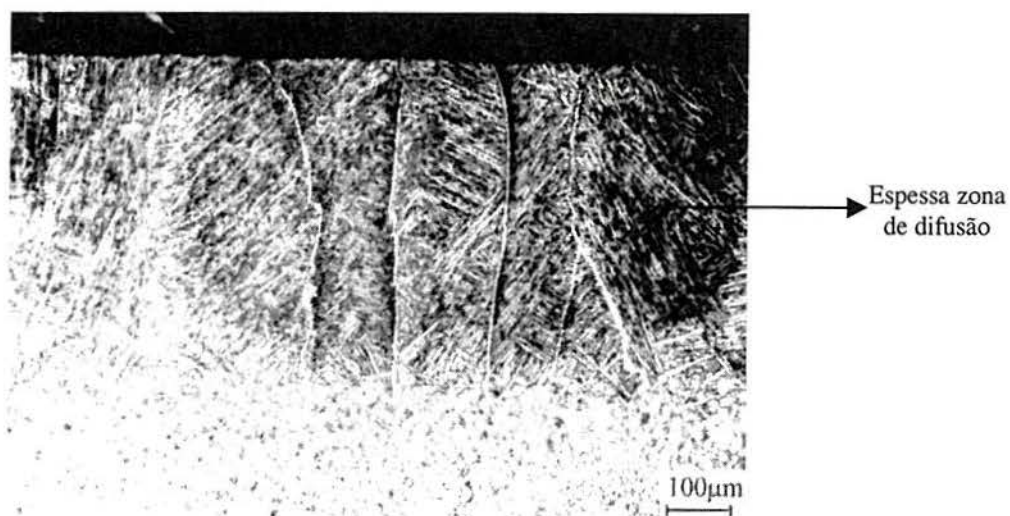


Figura 66 - Zona de difusão formada a 900°C por 40h e espessura de níquel de 10μm.

Visto que o níquel é um forte estabilizador da fase- $\beta$ , a difusão deste elemento no titânio causa um crescente aumento da quantidade desta fase e, conseqüentemente, desestabilização da fase- $\alpha$ . Este crescente aumento do conteúdo de níquel reduz a temperatura de transformação de estado sólido beta-transus até um ponto em que a temperatura de difusão é maior do que a temperatura de transformação de fase. Como resultado, a zona de difusão, na temperatura de difusão, torna-se monofásica (fase- $\beta$ ) e com o resfriamento a estrutura de beta-transformada (widmanstätten) é obtida. Já se o corpo de prova for solubilizado e rapidamente resfriado, a fase- $\beta$  é retida, de uma forma metaestável, à temperatura ambiente. Com o tratamento de envelhecimento, ocorre a precipitação de fase- $\alpha$  secundária e, possivelmente, de algum

intermetálico Ti-Ni finamente disperso, causando aumento de dureza.

Como pode ser observado nas Figuras 63 e 64, o menor conteúdo de níquel e a menor temperatura de tratamento não puderam causar a total desestabilização da fase- $\alpha$  primária. Além disso, como fica evidente na Figura 64, a fase- $\alpha$  primária apresentou grande aumento de tamanho. Acredita-se que o crescente mecanismo de desestabilização desta fase foi o responsável por este efeito, isto é, o crescimento de certas partículas de fase- $\alpha$  primária ocorreu as custas da desestabilização de outras partículas.

O resultado do tratamento de difusão realizado a 850°C, comentado no parágrafo anterior, pode, antecipadamente, indicar um importante efeito sob o grau de aumento de resistência (dureza) das zonas de difusão formadas nesta temperatura. Visto que o endurecimento da zona de difusão, durante o tratamento de envelhecimento, ocorre devido à desestabilização da fase- $\beta$  retida e transformação para finos precipitados de fase- $\alpha$  secundária e, possivelmente, para partículas de intermetálicos Ti-Ni, quanto menor a quantidade deste fase para se transformar menor será o aumento de dureza.

Já as Figuras 65 e 66 apresentam a aparência usual da zona de difusão após o resfriamento da temperatura de difusão. Ainda que para a microestrutura apresentada na Figura 65 a espessura da camada de níquel depositada seja somente de 1  $\mu$ m a mais do que a apresentada na Figura 64, a maior temperatura de tratamento de difusão fez com que a temperatura beta-transus fosse atingida para toda a zona de difusão e, como resultado, 100% de beta-transformada viesse a ser obtida.

A Figura 67 (microestrutura da Figura 66) apresenta uma vista de topo da zona de difusão. Como comentado, a completa ausência de camadas de intermetálicos na superfície, possibilita a observação do grão beta da zona de difusão.



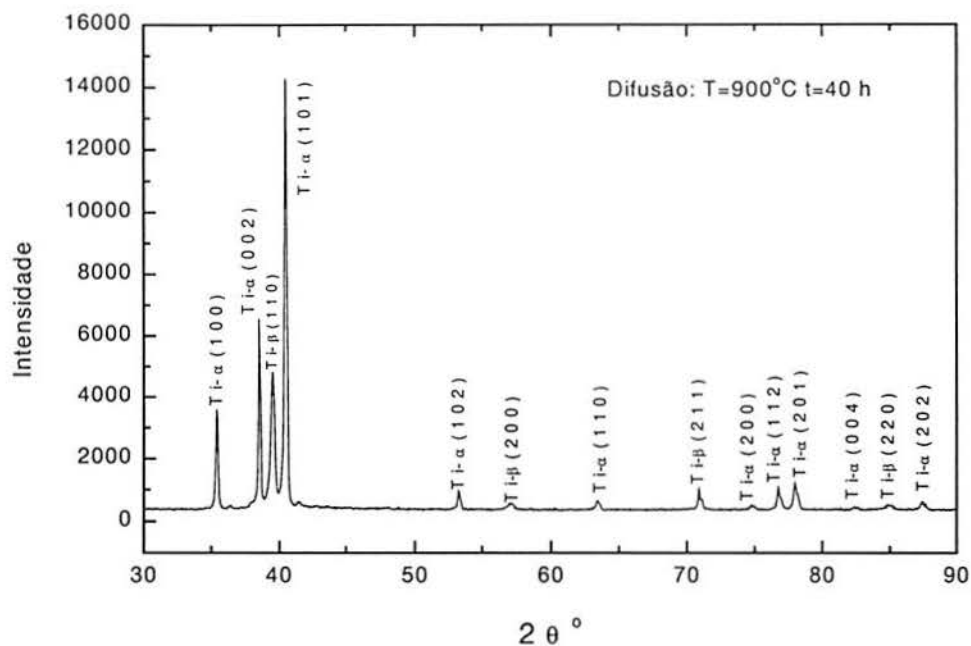


Figura 67 – Vista de topo da microestrutura apresentada na Figura 66.

Uma prolongada permanência acima da temperatura beta-transus leva a um excessivo crescimento de grão. Como observado na difusão de níquel na liga Timetal 10-2-3, o tamanho de grão beta desta liga atingiu um mínimo de 500 $\mu$ m após permanência por 20h a 850°C ( a temperatura beta-transus para esta liga é de 800°C). Contudo, visto que este excessivo crescimento do grão beta, para o caso da liga Timetal 550, só ocorre para a zona de difusão, não espera-se nenhuma alteração nas propriedades do substrato. O fato é que a única forma de reduzir o tamanho de grão beta é por deformação mecânica (recristalização), de forma que se o substrato tivesse sofrido tal efeito, o tratamento térmico seria inviável.

A Figura 68 apresenta o padrão de difração de raios X obtido para a vista de topo observada na Figura 67.



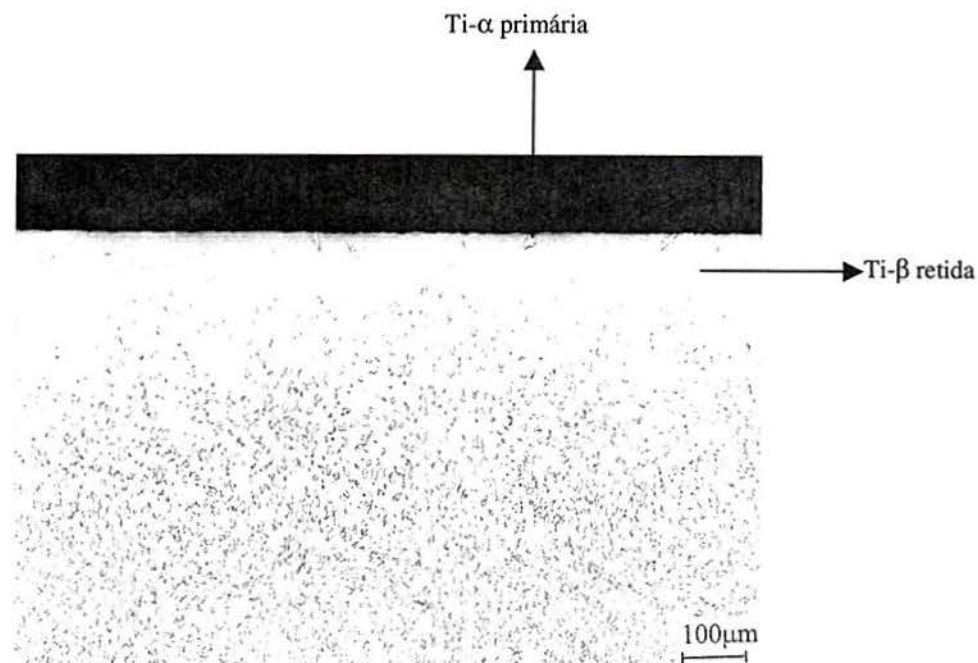


**Figura 68 - Padrão de difração de raios X para a vista de topo observada na Figura 67. Radiação:  $\text{CuK}\alpha$ . Passo angular:  $0.05^\circ$ . Tempo de exposição por canal: 3s.**

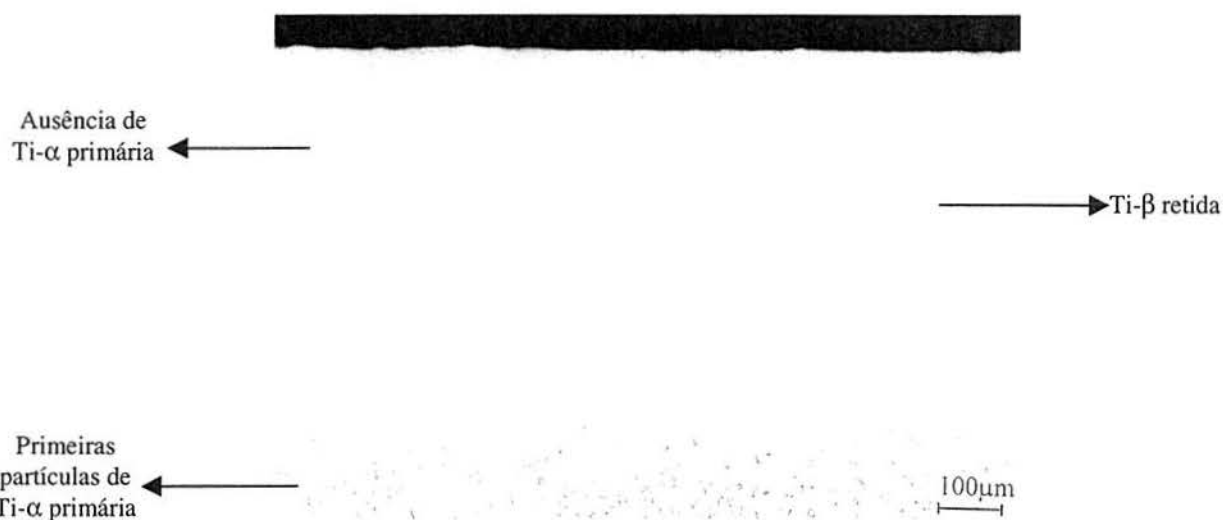
O padrão apresentado na Figura 68 foi comparado ao padrão de difração de raios X do material de recebimento (ver Figura 38). O que pôde ser observado é que todos os picos de beta aumentaram em intensidade relativa. O conteúdo de níquel em solução sólida da zona de difusão faz com que uma maior quantidade de fase- $\beta$  venha a ser estabilizada. Quanto aos picos de fase- $\alpha$ , alguns sofreram aumento e outros redução de intensidade relativa. De fato, com o resfriamento da temperatura de difusão, a nucleação e crescimento da fase- $\alpha$  ocorreu de acordo com planos e direções preferenciais, tendo como resultado o efeito observado na difração dos raios X.

#### 6.5.2.2 O tratamento térmico

Foi realizado um tratamento de solubilização de acordo com o procedimento experimental. As Figuras 69 e 70 apresentam a zona de difusão, após solubilização, para as microestruturas apresentadas na Figuras 64 e 66, respectivamente.



**Figura 69 - Microestrutura solubilizada do corpo de prova que sofreu difusão de níquel a temperatura de 850°C por 40h.**



**Figura 70 - Microestrutura solubilizada do corpo de prova que sofreu difusão de níquel a temperatura de 900°C por 40h.**

Na Figura 69 ainda é possível visualizar os grãos alongados de fase- $\alpha$  primária. Já na Figura 70 percebe-se que toda a microestrutura de Widmanstätten foi homogeneizada e a fase- $\beta$  foi retida à temperatura ambiente devido ao rápido resfriamento da temperatura de solubilização.

O tratamento de envelhecimento convencional para a liga Timetal 550, de acordo com o procedimento experimental, é realizado a 500°C por 24h. Contudo, perfis de microdureza nos

corpos de prova que foram submetidos a estas condições de envelhecimento indicaram resultados insatisfatórios, isto é, a zona de difusão não exibiu o nível de endurecimento observado em experimentos anteriores (zonas de difusão com camadas de intermetálicos superficiais). Assim decidiu-se realizar um exame metalográfico destas zonas de difusão. A Figura 71 apresenta o resultado da metalografia para o corpo de prova que sofreu o tratamento de difusão a 900°C por 40h, solubilização a 930°C e envelhecimento a 500°C por 24h.

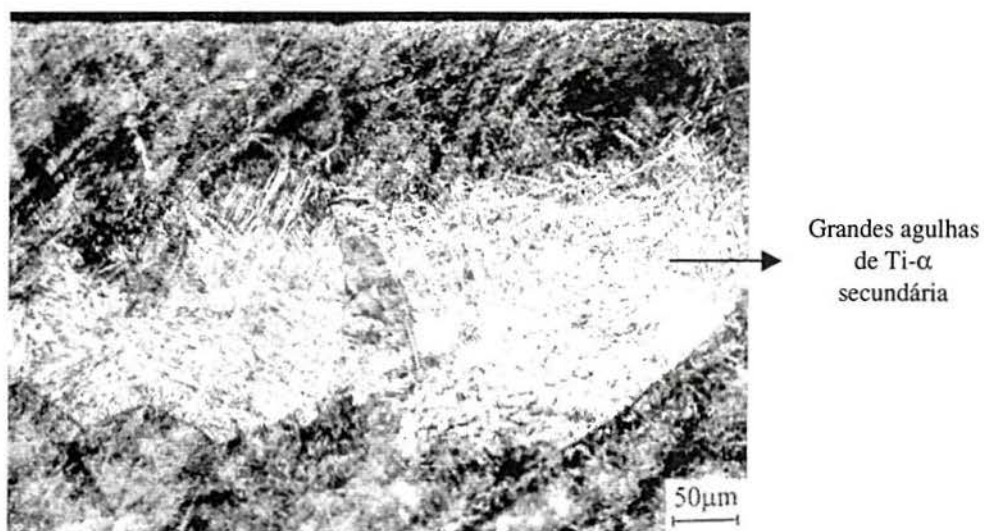


Figura 71 - Aparência da zona de difusão após difusão de níquel a 900°C por 40h, solubilização a 930°C e envelhecimento a 500°C por 24h.

Pela Figura 71, pode-se perceber que houve um excessivo crescimento da fase- $\alpha$  secundária precipitada a partir da fase- $\beta$  retida, o que caracteriza o superenvelhecimento da microestrutura. A partir deste resultado, decidiu-se realizar uma série tratamentos de envelhecimento variando os tempos de tratamento. A Figura 72 apresenta os perfis de microdureza obtidos quando os corpos de prova foram envelhecidos em diferentes tempos.



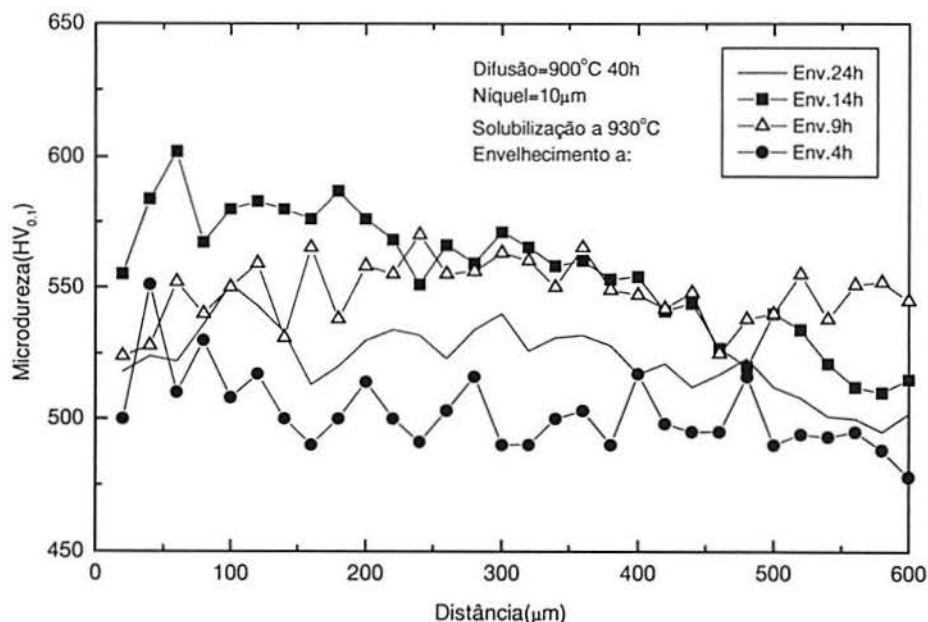


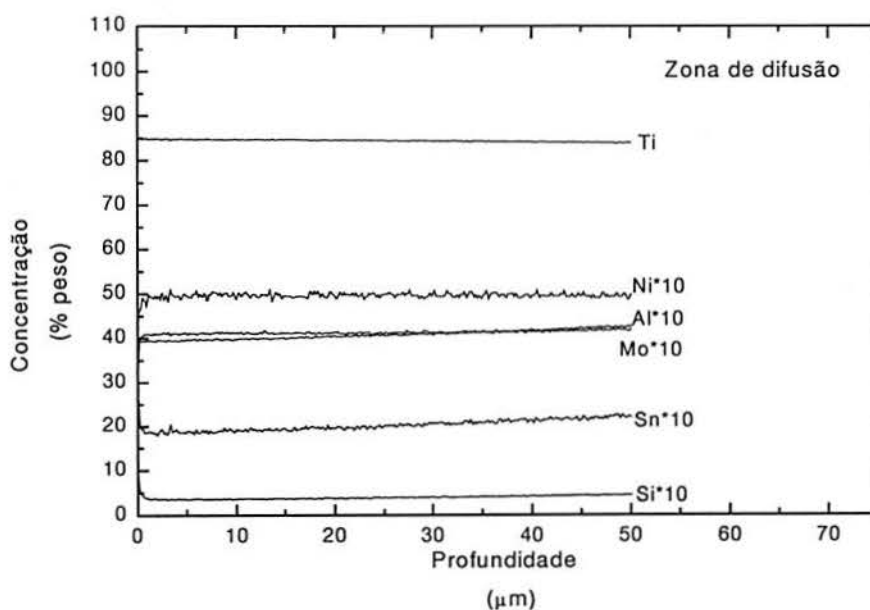
Figure 72 - Perfis de microdureza para tratamentos de envelhecimentos realizados a diferentes tempos.

Estes últimos resultados tem importantes implicações sob o potencial de utilização da zona de difusão formada pelo tratamento de difusão de níquel como primeiro passo de um tratamento dúplex. O superenvelhecimento observado a 24h de tratamento indica que a zona de difusão endurecida é muito sensível a um ciclo térmico, de forma que o revestimento anti-fricção (segunda etapa do tratamento dúplex) deve ser formado por um processo em que uma baixa temperatura seja empregada (menor do que 500°C). Esta observação restringe bastante o número de opções. Por exemplo, para o processo NITRON, o ciclo térmico envolve uma etapa a 700°C por algumas horas, o que destruiria o perfil de dureza da zona de difusão.

Contudo, ainda que estas últimas observações sejam desanimadoras observa-se, pela Figura 72, que o envelhecimento realizado por 14h produz uma zona de difusão de 400μm. Esta espessura é considerada extremamente alta, especialmente quando se trata do titânio e suas ligas. De fato, a difusão no titânio é bem mais difícil do que no aço, por exemplo, de forma que limitadas zonas de difusão são formadas por processos convencionais. Um detalhe que merece atenção na Figura 72 é a respeito do primeiro ponto dos perfis de microdureza. Usualmente, observa-se que o primeiro ponto é o que apresenta o mais alto valor de microdureza. Contudo, para a situação em questão este é menor do que muitos dos pontos da zona de difusão. Acredita-se que o gradiente de níquel, da zona de difusão, apresenta uma menor quantidade deste elemento

para a camada mais superficial e aumenta com a penetração em direção ao substrato até um máximo, onde volta a cair até atingir o substrato.

Uma questão permanece quando recorre-se às zonas de difusão formadas pelos tratamentos de difusão de níquel que apresentavam intermetálicos na superfície. Naquelas situações, nada foi observado a respeito de superenvelhecimento e sensibilidade da zona de difusão ao ciclo térmico. Tudo indica que o conteúdo de níquel da zona de difusão é o responsável por tais efeitos. Ainda que uma grande parte do níquel eletrodepositado acaba se concentrando nas camadas de compostos, acredita-se que, ainda assim, o conteúdo de níquel na zona de difusão destas correspondentes microestruturas seja maior do que para aquelas em que nenhum intermetálico permanece na superfície. Pela Figura 52, como comentado, percebe-se que o conteúdo de níquel da zona de difusão está em torno de 9% em peso. A técnica de GDS também foi empregada para a determinação do conteúdo de níquel da zona de difusão para a situação em que nenhum intermetálico está presente na superfície (tratamento dúplex). A Figura 73 apresenta o resultado obtido.

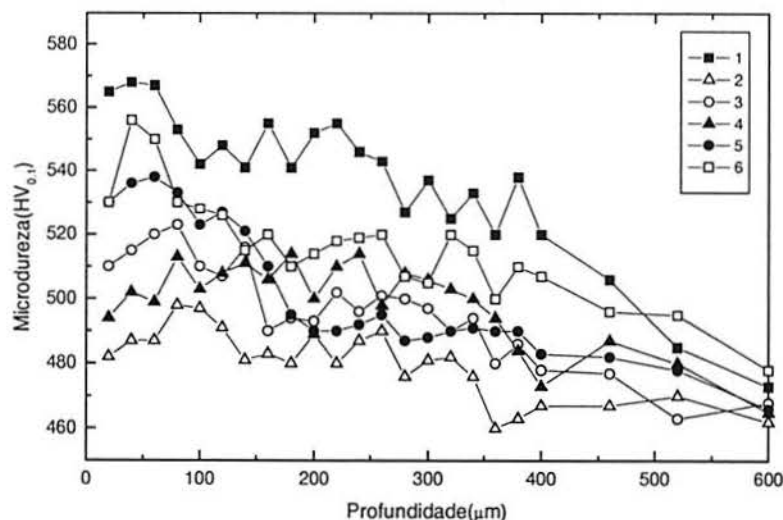


**Figure 73 - Perfil de concentração dos elementos químicos na zona de difusão (tratamento dúplex).**

Pela Figura 73, observa-se que o conteúdo de níquel está em torno de 5% em peso, o que é um pouco mais do que a metade do conteúdo deste elemento observado nas zonas de difusão convencionais (com intermetálicos).

Supondo que, realmente, o conteúdo de níquel seja um fator importante no perfil de

microdureza da zona de difusão, decidiu-se realizar diferentes tratamentos de envelhecimento para as outras condições do tratamento de difusão de níquel. Acredita-se que, para estas outras condições, o menor conteúdo de níquel fará com que, para cada situação, exista um tempo ótimo de envelhecimento. A Figura 74 apresenta perfis de microdureza para diferentes tratamentos de difusão e tempos de envelhecimento.



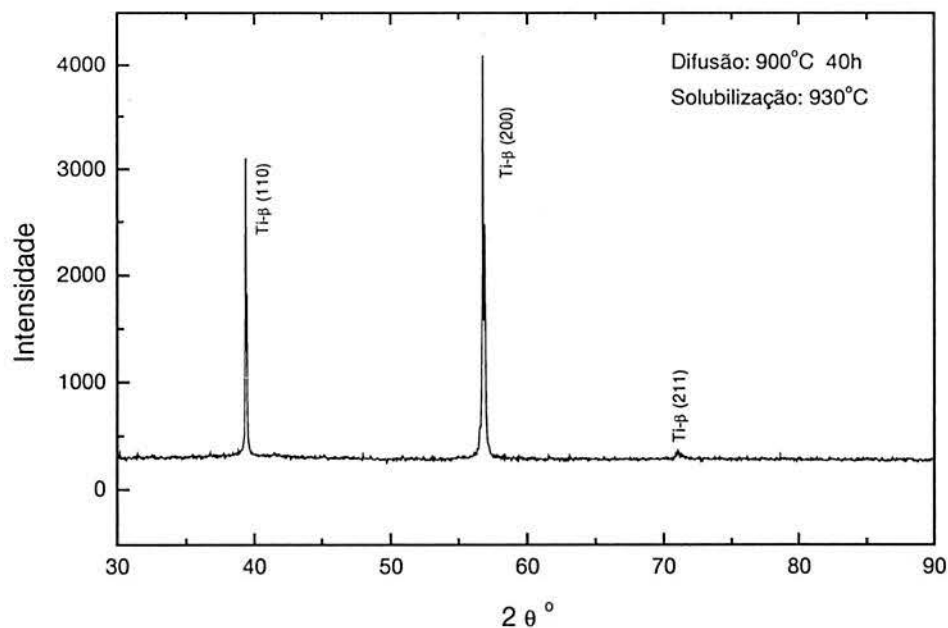
**Figura 74 - Perfis de microdureza para diferentes tratamentos de difusão (dúplex) e tempos de envelhecimento.** 1-900°C/20h/Env.9h; 2-900°C/20h/Env.5h; 3-850°C/20h/Env.5h; 4-850°C/40h/Env.5h; 5-850°C/20h/Env.2.5h; 6-850°C/40h/Env.2.5h.

Comparando-se a melhor condição da Figura 75 (900°/40h/env.14h) com a melhor situação da Figura 74 (900°C/20h/env.9h), percebe-se que a primeira situação apresenta um perfil mais interessante, isto é, até a profundidade de 400μm a dureza da zona de difusão é superior a 550HV<sub>0.1</sub>.

Com a intenção de investigar, mais precisamente, o mecanismo de endurecimento da zona de difusão, realizou-se a difração de raios X do material solubilizado (ver Figura 70). Contudo, inesperadamente, observou-se o mesmo padrão de difração de raios X do material após difusão (ver Figura 68), isto é, picos da fase-α ainda podiam ser observados. Sabendo que o oxigênio é um forte estabilizador da fase-α e tendo em mente que mesmo que a difusão tenha sido realizada ao "vácuo", ainda assim existe uma quantidade de oxigênio que acaba entrando em solução sólida na estrutura da zona de difusão. Além disso, ainda que os corpos de prova tenham sido encapsulados em tubos de quartzo, evacuados e repressurizados com argônio, da mesma forma uma pequena quantidade de oxigênio permanece. Adicionalmente, na ocasião da "têmpera",



mesmo que um rápido resfriamento ocorra, uma quantidade extra de oxigênio é assimilada, de forma que, após todas estas etapas, existe uma quantidade de oxigênio em solução sólida suficiente para estabilizar a fase- $\alpha$  até uma certa profundidade na zona de difusão. Assim, decidiu-se remover, por lixamento, uma espessura mínima da zona de difusão e realizar difração de raios X. A Figura 75 apresenta o padrão de difração de raios X obtido.



**Figura 75 - Padrão de difração de raios X no corpo de prova solubilizado ( visão de topo da Figura 70) e com remoção de uma pequena quantidade de material por lixamento.**

Assim, pela Figura 75, observa-se a completa solubilização da microestrutura e, devido ao rápido resfriamento desde a temperatura de solubilização, verifica-se que a fase- $\beta$  foi retida a temperatura ambiente.

Com o emprego do tempo de envelhecimento otimizado, ocorre a nucleação e crescimento de fase- $\alpha$  secundária a partir da matriz da fase- $\beta$  retida. A Figura 76 apresenta o padrão de difração de raios X da microestrutura solubilizada e envelhecida.

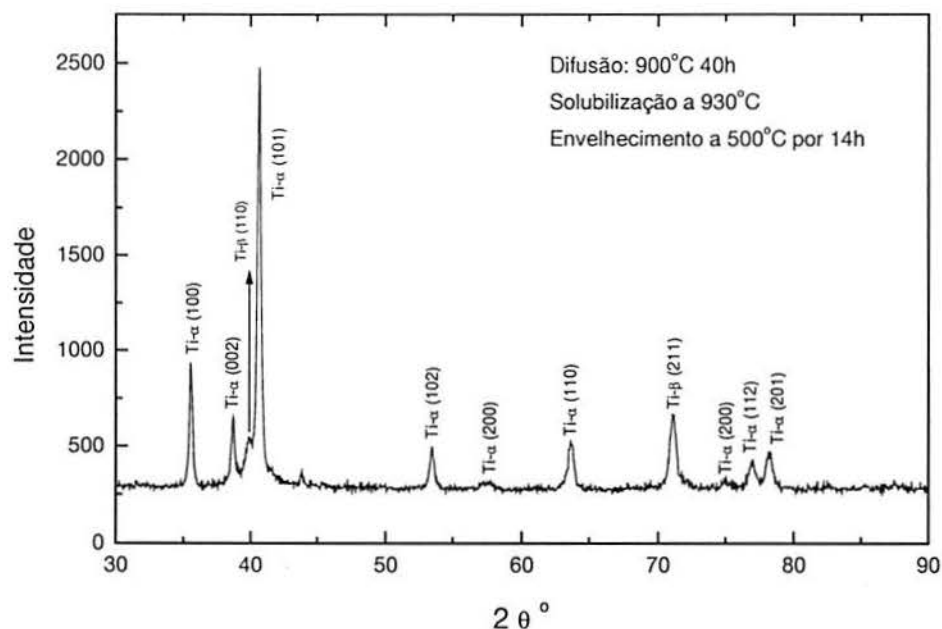


Figura 76 - Padrão de difração de raios X no corpo de prova solubilizado e envelhecido.

Pela Figura 76 observa-se que, de fato, o envelhecimento causa a precipitação e crescimento da fase- $\alpha$ . Contudo não foi possível observar a presença de picos de difração de raios X relativos a intermetálicos do sistema Ti-Ni. A literatura<sup>(40)</sup> comenta que além de partículas de fase- $\alpha$  secundária, tudo indica que ocorra, adicionalmente, a precipitação de intermetálicos, possivelmente o  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ . Talvez o menor conteúdo de níquel na zona de difusão comparado com aquele obtido para a zona de difusão de microestruturas com camadas de intermetálicos superficiais, seja o responsável pela ausência de precipitados de intermetálicos. A difração de raios X da zona de difusão convencional (com intermetálicos na superfície), que sofreu remoção mecânica da camada de compostos, indicou a presença do intermetálico  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ . Contudo, não pode-se descartar a presença deste intermetálico nas zonas de difusão sem intermetálicos. Talvez os precipitados de  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  estejam presentes em pequena quantidade e finamente dispersos, de forma que a técnica de difração de raios X não teve sensibilidade suficiente para detectá-los.

A microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para esclarecer o exato mecanismo de endurecimento da zona de difusão com o tratamento térmico de solubilização e envelhecimento. Pelos resultados já apresentados, pôde-se perceber que a fase- $\beta$  retida na solubilização se decompõe durante o envelhecimento para fase- $\alpha$  secundária, causando aumento de dureza.

Contudo, como comentado, para obter o grau de endurecimento observado, é necessário que outras fases estejam precipitando, como os intermetálicos Ti-Ni.

Os corpos de prova para microscopia eletrônica de transmissão foram preparados de acordo com procedimento convencional de lâmina fina. As Figuras 77 e 78 apresentam a microestrutura principal, a qual é composta por fase- $\alpha$  secundária e beta retida e a Figura 79 mostra o padrão de difração de elétrons correspondente.

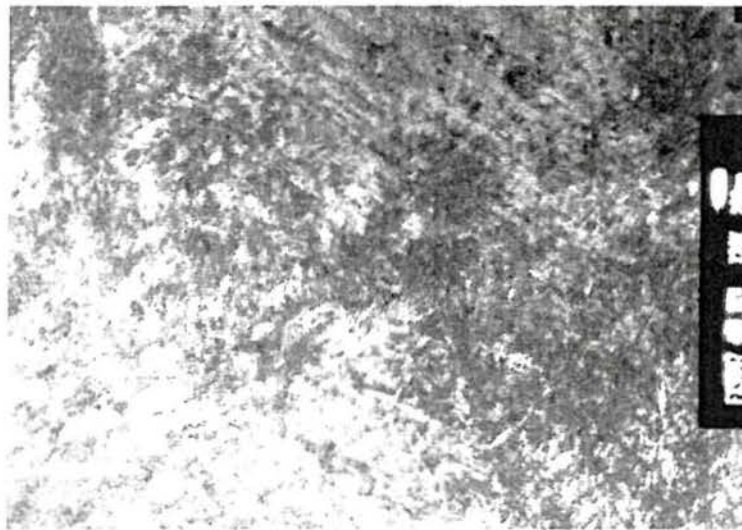


Figura 77 – Microestrutura da zona de difusão após solubilização e envelhecimento.

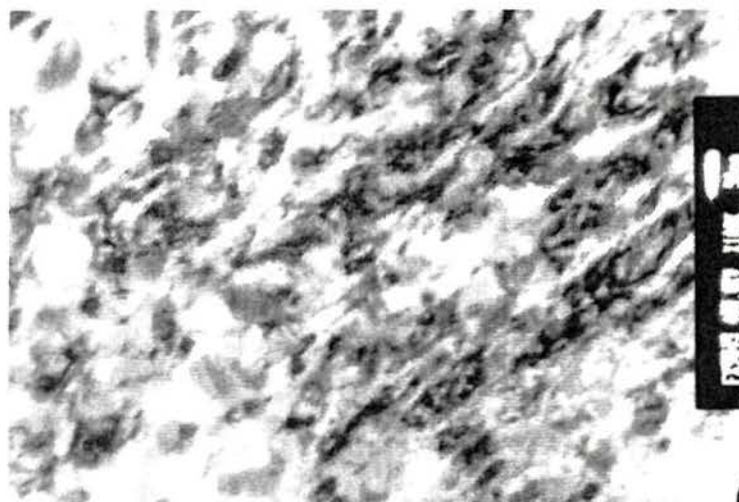


Figura 78 – Maior magnificação da microestrutura apresentada na Figura 77.



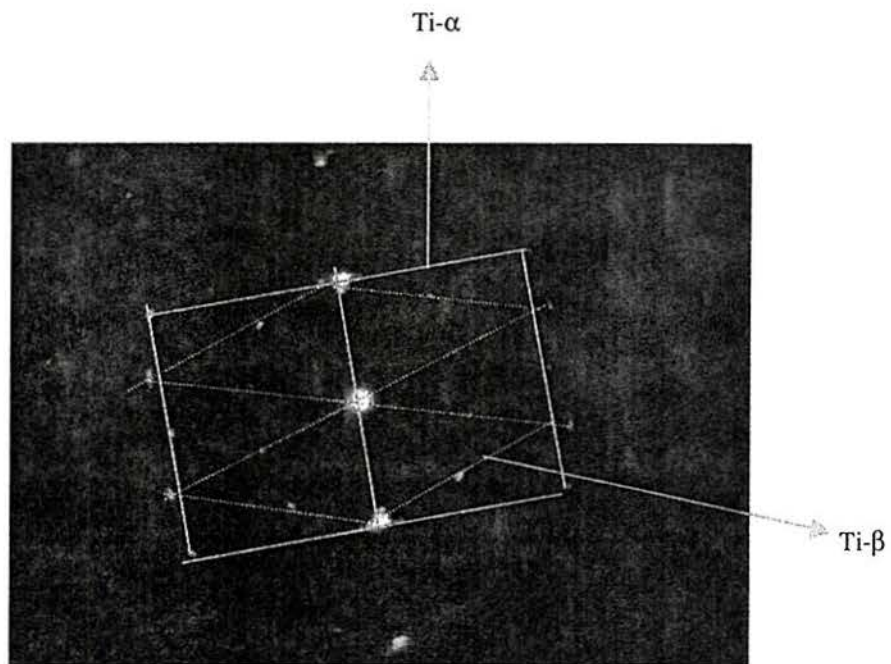


Figura 79 – Padrão de difração de elétrons da zona de difusão.

As Figuras 77 e 78 indicam que a fase- $\alpha$  secundária precipita em uma forma acicular e a Figura 79 identifica a estrutura cristalina das fases alfa e beta, a qual é hexagonal e cúbica, respectivamente.

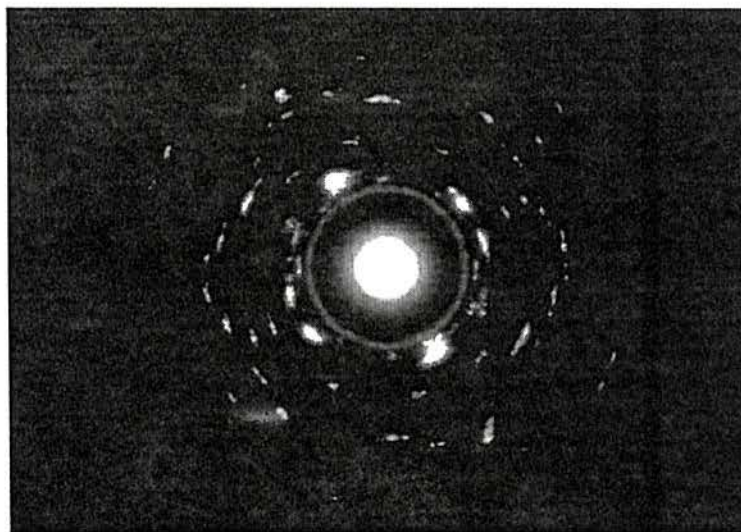
Na Figura 79 também é possível observar outros fracos “spots” na forma de anéis. Isto é uma indicação de uma precipitação bastante fina, a qual pode estar relacionada com os intermetálicos. Aplicando-se diferentes condições de observação, pode-se perceber esta precipitação (ver Figura 80).



**Figura 80 – Fina precipitação na zona de difusão.**

Pela Figura 80, fica evidente que os precipitados são bastante finos (aproximadamente 10nm) e com um formato arredondado.

A Figura 81 apresenta o padrão de difração de elétrons da área apresentada na Figura 80, sendo que o cálculo das distâncias interplanares e comparações com os valores tabelados identificou os intermetálicos  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  e  $\text{TiNi}$ .



**Figura 81 – Padrão de difração de elétrons na área apresentada na Figura 80.**

Assim pode-se afirmar que o mecanismo de endurecimento da zona de difusão envolve a decomposição da fase- $\beta$  retida e precipitação da fase- $\alpha$  secundária, bem como dos intermetálicos  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  e  $\text{TiNi}$ .

Antes do depósito das camadas anti-fricção julgou-se interessante que se avaliasse algumas características tribológicas e químicas da zona de difusão de níquel no titânio.

#### 6.5.2.3 Os ensaios de desgaste da zona de difusão de níquel

##### O DESGASTE POR DESLIZAMENTO

Foram preparados corpos de prova para os ensaios de desgaste por deslizamento da zona de difusão de níquel (primeira etapa do tratamento dúplex). Os resultados não indicaram nenhum incremento de resistência ao desgaste, se comparados ao material não tratado.

Várias são as razões para o comportamento em desgaste observado pelo titânio e suas ligas. A grande ductilidade e relativa baixa dureza fazem com que, sob deslizamento, ocorra um grande crescimento de junção, o que tem um efeito negativo direto sobre a resistência ao desgaste. Contudo, a característica mais importante provavelmente seja a configuração eletrônica do titânio que faz com que este elemento seja muito reativo. Assim, ainda que a zona de difusão apresente um grande incremento de dureza se comparado com o titânio não tratado, esta zona ainda não passa de titânio com níquel em solução sólida, de forma que a mesma característica de alta reatividade superficial permanece, o que, sob deslizamento, leva a uma acentuada adesão e altas taxas de desgaste.

##### O DESGASTE ABRASIVO

Foram realizados ensaios de desgaste abrasivo em corpos de prova em que foram formadas zonas de difusão (primeira etapa do tratamento dúplex). O gráfico de perda de volume versus distância percorrida está apresentado na Figura 58. Por esta Figura pode-se visualizar que o maior nível de dureza da zona de difusão fez com que o desgaste abrasivo fosse menor, até um certo tempo de teste, se comparado com o titânio não tratado. Durante este tempo inicial de teste ocorreu o desgaste da zona de difusão a uma taxa menor. Contudo, após total consumo da zona de difusão o material base voltou a apresentar o mesmo comportamento do titânio não tratado.

##### O DESGASTE EROSIVO

Foram realizados ensaios de erosão, de acordo com o procedimento experimental, em corpos de prova em que foram formadas zonas de difusão (primeira etapa do tratamento dúplex). O gráfico da Figura 59 apresenta os resultados obtidos. Por esta Figura pode-se perceber que a zona de difusão apresenta um comportamento inferior ao titânio não tratado. Acredita-se que o grande incremento de dureza obtido pelo tratamento de difusão de níquel e tratamento térmico causou



um considerável aumento de fragilidade, o que teve um efeito negativo sobre a resistência à erosão. De acordo com Hutchings<sup>(13)</sup> a dureza, definitivamente, não é a mais importante propriedade a ser considerada em erosão, mas sim a tenacidade.

Como comentado por outros investigadores<sup>(42,59)</sup>, as zonas de difusão tanto intersticiais como substitucionais, no titânio e suas ligas, apresentam, aproximadamente, o mesmo comportamento limitado em desgaste do titânio não tratado, de forma que os resultados obtidos por esta investigação eram previsíveis.

Na verdade a zona de difusão endurecida encontra importante aplicação quando existe uma camada resistente ao desgaste na superfície. Assim, esta camada encontra sustentação mecânica na zona de difusão, de forma que mais altos níveis de carregamento possam ser impostos sem que haja fratura da camada superficial.

#### OS ENSAIOS DE CORROSÃO DA ZONA DE DIFUSÃO DE NÍQUEL

Foram realizados ensaios de corrosão de corpos de prova em que foram formadas zonas de difusão. Os resultados estão apresentados junto com aqueles obtidos para as camadas de intermetálicos. De acordo com a Figura 61 pode-se perceber que não ocorreram, praticamente, modificações no comportamento eletroquímico da zona de difusão, para a solução de 3,5% de NaCl, se comparado ao titânio não tratado. Contudo, em soluções com menor quantidade de NaCl (550ppm), ocorreu um considerável aumento do potencial de corrosão (ver Figura 62). A explicação para tal comportamento pode ser baseada na literatura (ver seção 3.7), em que comenta-se que uma das formas de incrementar o comportamento eletroquímico do titânio e suas ligas é a adição de elementos de liga como o níquel. A grande quantidade de níquel em solução sólida da zona de difusão (5% em peso) foi a responsável por tal efeito.

##### 6.5.2.4 A formação das microestruturas dúplex

Uma vez formadas as zonas de difusão endurecidas, a segunda etapa do tratamento dúplex foi realizada, onde foram depositados ou formados os revestimentos anti-fricção TiN e DLC. As Figuras 82 e 83 apresentam estes revestimentos depositados sobre o titânio não tratado (por problemas de contraste, não foi realizada a metalografia das microestruturas dúplex). É importante frisar que uma camada de níquel foi eletrodepositada para evitar que os finos revestimentos fossem “arrancados” durante a preparação metalográfica.

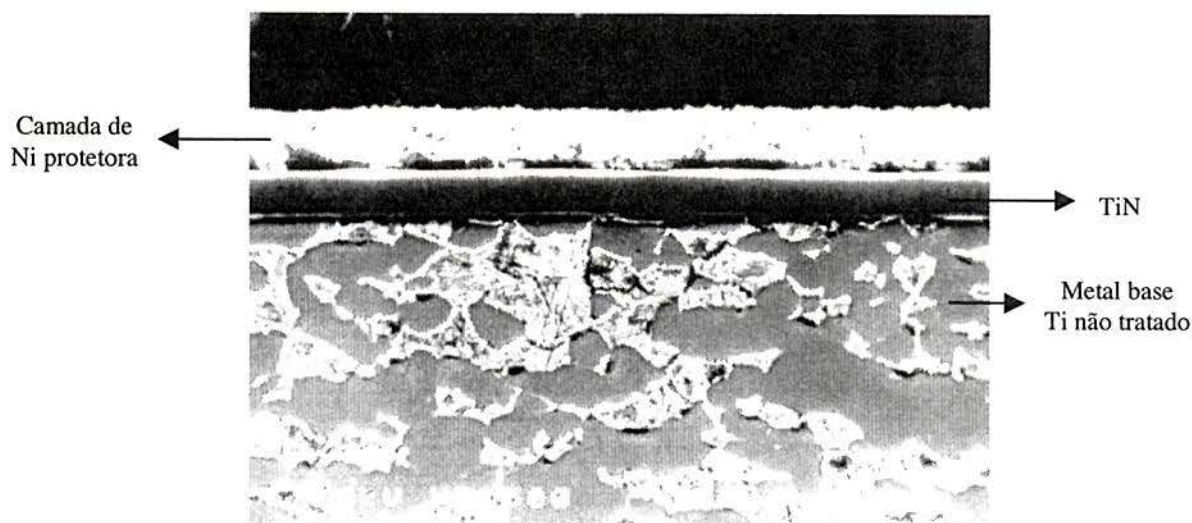


Figura 82 – O revestimento TiN depositado sob o titânio não tratado (como recebido).

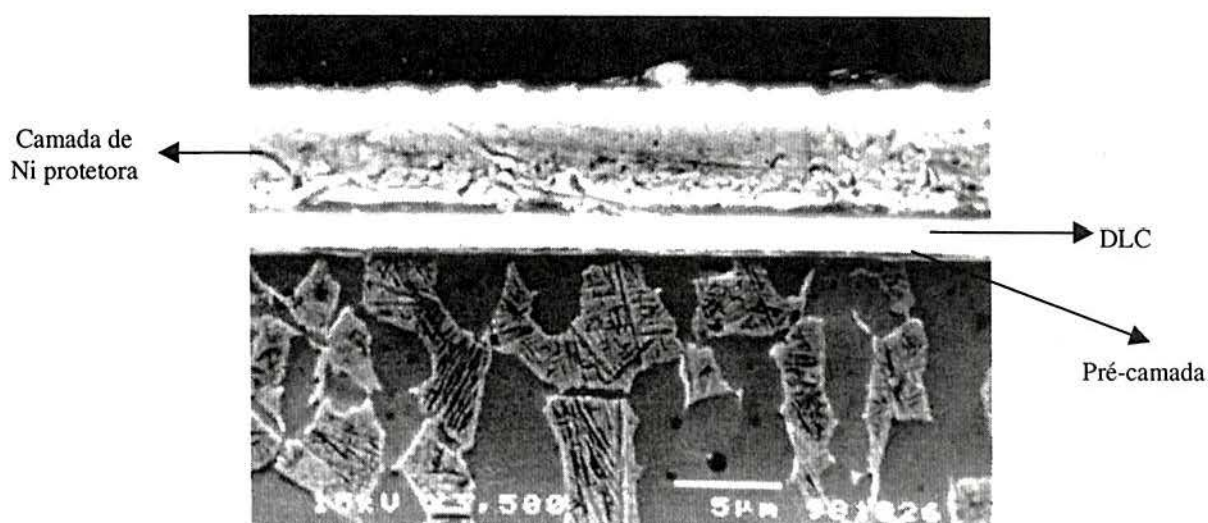


Figura 83 – O revestimento DLC depositado sob o titânio não tratado (como recebido).

Pelas Figuras 82 e 83, percebe-se que a espessura dos depósitos de TiN e DLC foi 4 e 3 μm, respectivamente. Tudo indica uma boa adesão destes revestimentos ao substrato, sendo que para o caso do DLC, é nítida a presença de uma pré-camada bastante fina (“strike layer”).

Uma terceira possível microestrutura dúplex é a formação, ou melhor, o aumento de espessura do óxido de titânio através de oxidação térmica. Esta terceira possibilidade não será extensivamente investigada porque, antecipadamente, sabe-se que a oxidação terá um efeito destrutivo sobre o perfil de microdureza da zona de difusão. A Figura 84 apresenta a camada de óxido formada sobre o titânio não tratado, sendo que a espessura deste óxido é menor do que 1 μm.

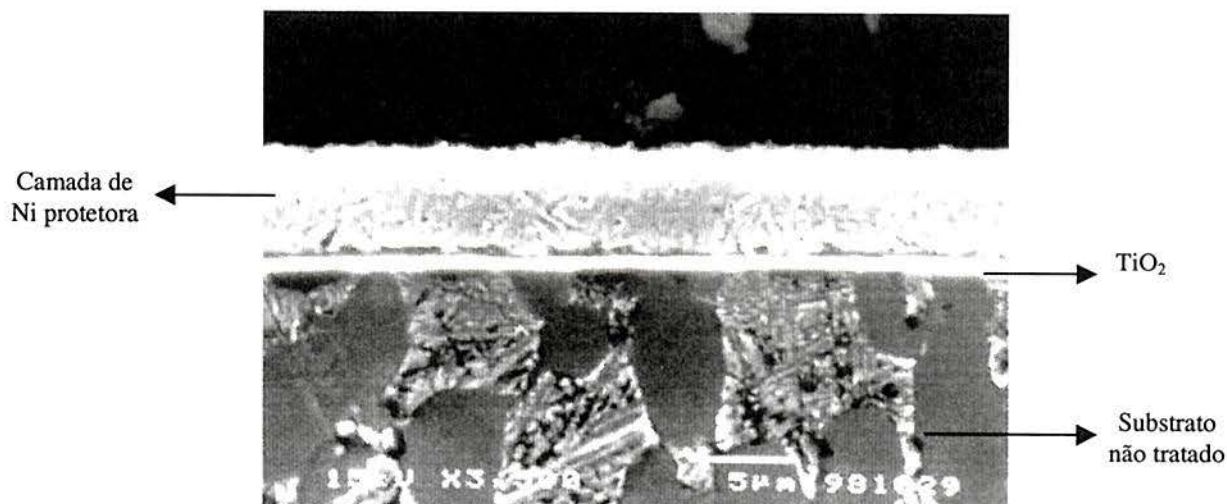


Figura 84 – Óxido de titânio formado por oxidação térmica sobre o titânio não tratado.

Observando-se a interface entre a camada de óxido e o substrato, pode-se perceber que trata-se de uma interface difusa (trata-se de um processo de difusão), indicando uma excelente adesão da camada de óxido ao titânio. Existem condições ótimas do tratamento de oxidação térmica que conferem as melhores propriedades do óxido, tais como densidade, grau de adesão ao substrato e espessura. Estas condições foram desenvolvidas para a liga Timetal 6-4 (Ti-6Al-4V), as quais formam um óxido de 2µm de espessura. Tudo indica que a maior resistência à oxidação da liga Timetal 550 foi a responsável pela reduzida espessura da camada de óxido formada nesta liga.

#### A NANOINDENTAÇÃO NAS CAMADAS ANTI-FRICÇÃO

Antes da avaliação da capacidade de sustentação de carga das microestruturas dúplex, aplicou-se a técnica de nanoindentação nestas microestruturas, para obter-se os valores de dureza, módulo de elasticidade e recuperação elástica. O módulo de elasticidade será utilizado nos cálculos das tensões de contato desenvolvidas durante os ensaios de capacidade de sustentação de carga. Já a resposta elástica e a razão E/H, como comentado, podem fornecer alguns indicativos sobre as características tribológicas destas camadas anti-fricção.

A Figura 85 apresenta as curvas carregamento versus penetração do indentador para os revestimentos TiN, DLC e titânio não tratado.



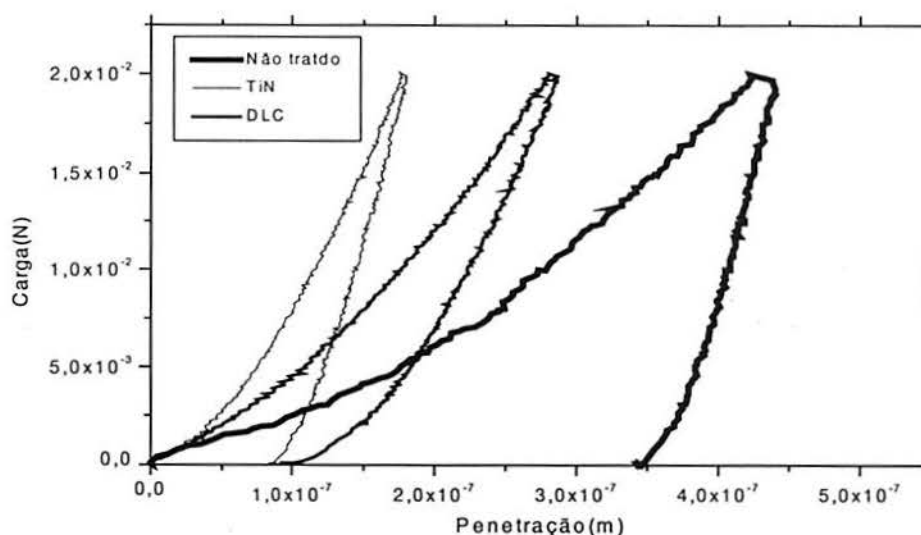


Figura 85 – Curvas carregamento versus penetração do indentador para os revestimentos TiN, DLC e para o titânio não tratado.

A tabela 10 resume os resultados obtidos pela técnica de nanoindentação.

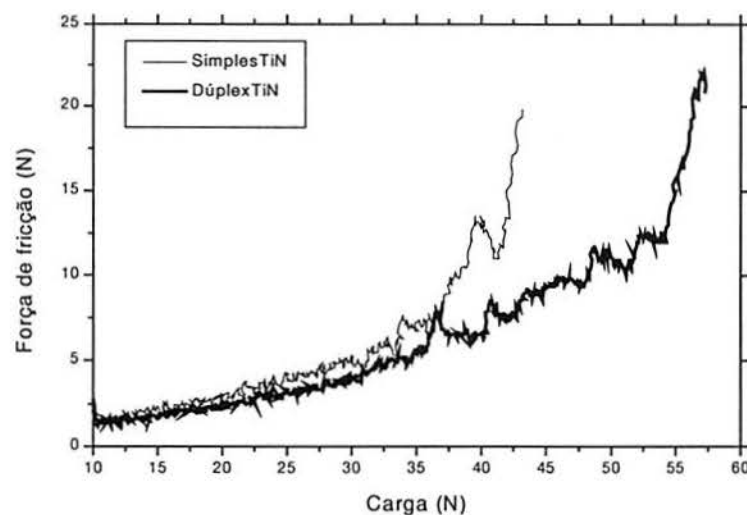
Tabela 10 – Resultados obtidos pela técnica de nanoindentação dos revestimentos anti-fricção.

	H (GPa)	E (GPa)	Recuperação elástica (%)	E/H
TiN	25,60	300	26	12
DLC	12,9	128	29	10
Ti	3,99	133	10	33

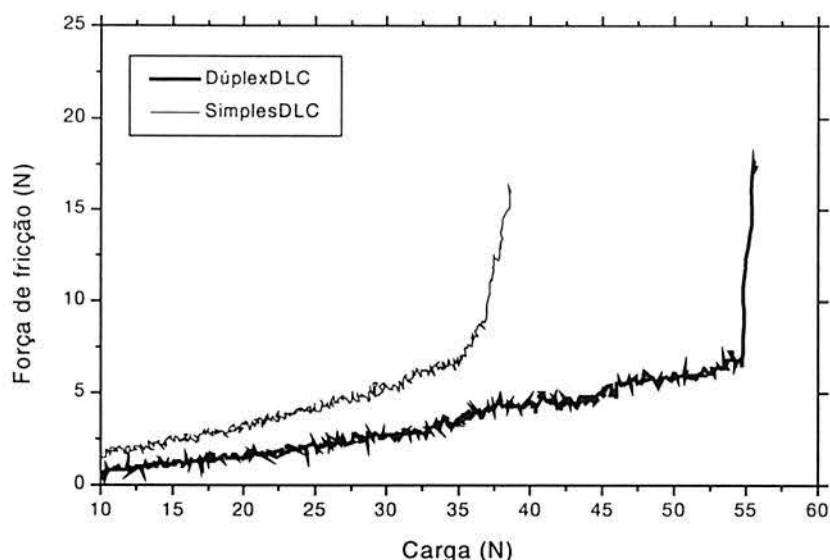
Pela Figura 85 e tabela 10, percebe-se que o revestimento mais duro é o TiN (~2500HV). Contudo, de acordo com a teoria do contato e desgaste de materiais, a recuperação elástica e a razão E/H indicam que o revestimento DLC apresenta melhor potencial de características tribológicas. Adicionalmente, pode-se perceber que o titânio não tratado, além de apresentar uma pequena resposta elástica, tem a sua razão E/H bastante alta. Para materiais metálicos, o desgaste ocorre, principalmente, por deformação plástica, sendo que quanto maior é a razão E/H (índice de plasticidade aproximado), maior é o crescimento de junção e maior os prejuízos de desgaste.

## AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE SUSTENTAÇÃO DE CARGA DINÂMICA – TESTE DO RISCO

O teste de risco ou “scratch test” foi realizado nas duas microestruturas dúplex, de acordo com o procedimento experimental. As Figuras 86 e 87 apresentam as curvas carga contra força de fricção das microestruturas dúplex com os revestimentos TiN e DLC, respectivamente. Foram, também, apresentadas as curvas para os depósitos destes revestimentos diretamente sob o titânio (sem a zona de difusão).



**Figura 86 – Curva carga versus força de fricção para a microestrutura dúplex com o revestimento TiN e para o TiN depositado sobre o titânio não tratado (simple TiN).**

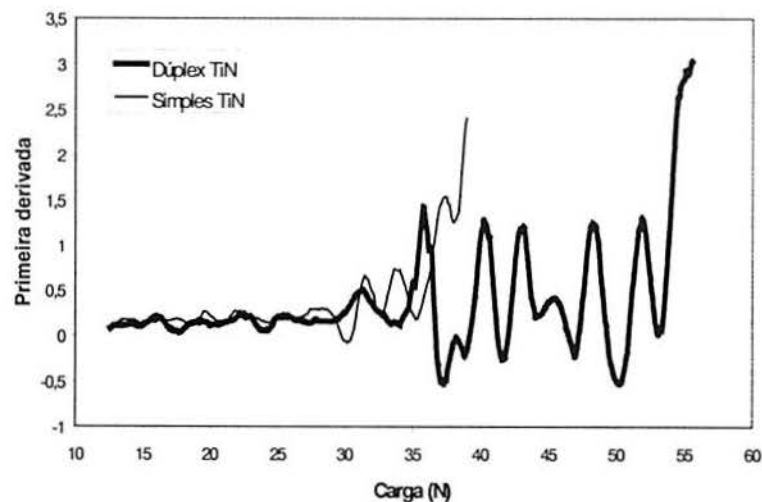


**Figura 87 – Curva carga versus força de fricção para a microestrutura dúplex com o revestimento DLC e para o DLC depositado sobre o titânio não tratado (simples DLC).**

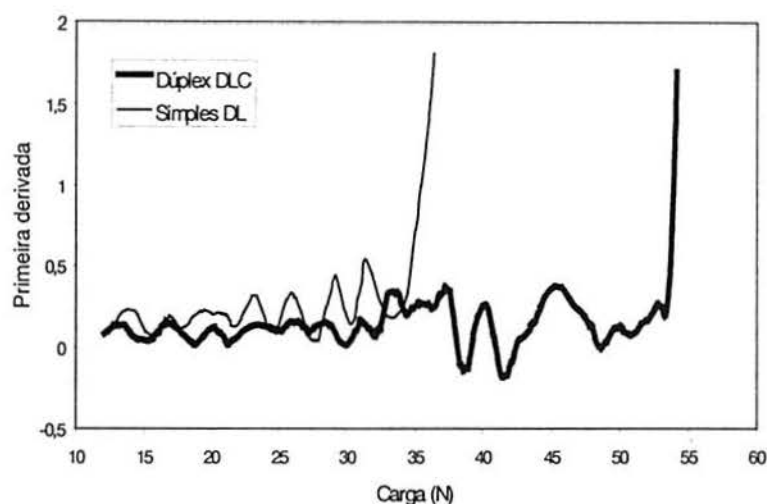
Pelas Figuras 86 e 87, pode-se notar que, realmente, o tratamento dúplex, para ambos os revestimentos, apresentou uma maior capacidade de sustentação de carga se comparado aos tratamentos simples.

É interessante que se obtenha as mesmas curvas acima apresentadas, mas aplicando-se a primeira derivada (ver Figuras 88 e 89). Este artifício possibilita a visualização dos pontos de inflexão das curvas carga versus força de fricção que representam falhas parciais dos revestimentos. Existem diferentes critérios que podem ser aplicados para a determinação da capacidade de sustentação de carga, isto é, pode-se adotar o momento de falha completa do revestimento ( $LC_1$ ) ou o início de ruptura parcial do filme ( $LC_2$ ). Dependendo da aplicação a que se destina o componente revestido, diferentes critérios devem ser utilizados. Se o material for trabalhar em um meio corrosivo, por exemplo, a falha parcial do revestimento pode significar ataque ao substrato e prejuízo inaceitável ao “compósito”.





**Figura 88 – Aplicação da primeira derivada à curva carga versus fricção do teste de risco do revestimento TiN.**



**Figura 89 - Aplicação da primeira derivada à curva carga versus fricção do teste de risco do revestimento DLC.**

Pelas Figuras 88 e 89 pode-se perceber que o tratamento dúplex DLC apresenta uma curva mais suave, isto é, as falhas parciais do revestimento são menos importantes do que para o caso do revestimento TiN, a qual apresenta falhas parciais bastante pronunciadas. Já para o caso dos tratamentos simples, tudo indica que o TiN apresenta um melhor comportamento, talvez devido ao maior valor de dureza.

Com base nas quatro curvas apresentadas, pode-se dizer que ambos tratamentos dúplex apresentaram comportamento superior, sendo que o DLC mostrou uma melhor performance se comparado ao TiN. Para os tratamentos simples, tudo indica que o TiN apresenta uma melhor resposta.

#### A AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE SUSTENTAÇÃO DE CARGA DINÂMICA – TESTE DO BLOCO NO DISCO

Avaliou-se a capacidade de sustentação de carga dinâmica das microestruturas dúplex, utilizando-se a configuração bloco no disco. As Figuras 90 e 91 apresentam as curvas carga versus coeficiente de fricção para as microestruturas dúplex TiN e DLC, respectivamente. Também foram apresentadas estas curvas para as microestruturas simples.

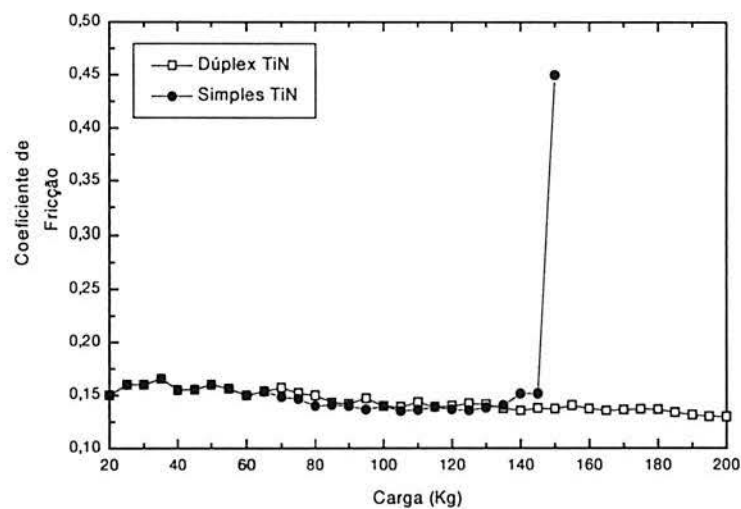
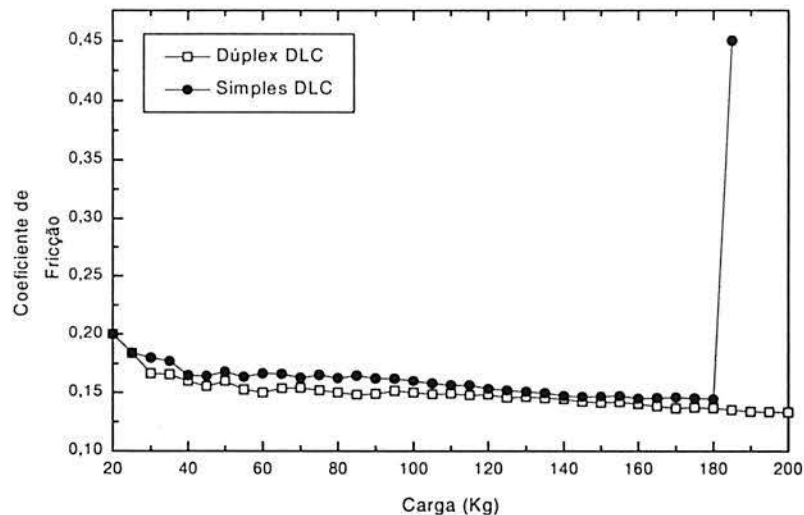


Figura 90 – Curvas carga versus coeficiente de fricção para a microestruturas dúplex e simples com o revestimentos TiN.



**Figura 91 - Curvas carga versus coeficiente de fricção para a microestruturas dúplex e simples com o revestimentos DLC.**

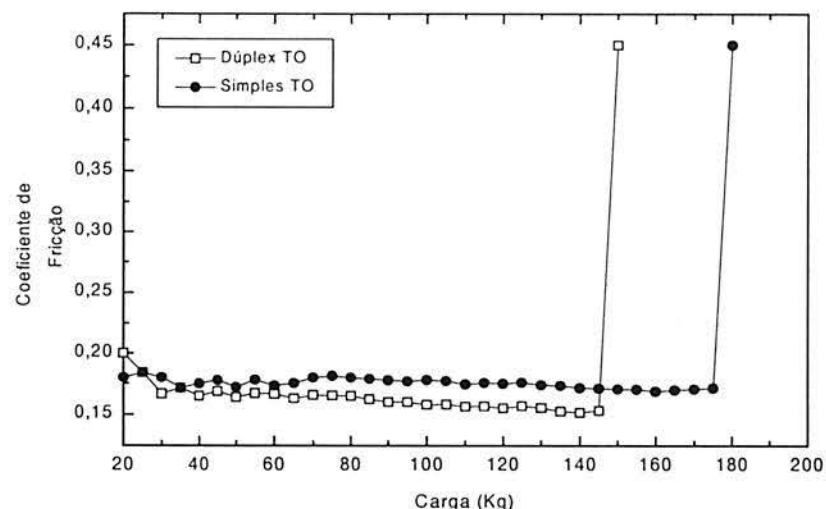
Pelas Figuras 90 e 91 percebe-se, mais uma vez, que as microestruturas dúplex apresentaram uma capacidade de sustentação de carga superior às microestruturas simples. Inclusive não foi possível determinar qual o valor exato da capacidade de sustentação de carga, visto que a capacidade máxima de carga da máquina foi atingida.

Comparando-se a performance das microestruturas simples, percebe-se que o revestimento DLC apresentou uma maior capacidade de sustentação de carga. De fato, os testes de nanoindentação indicaram, através de avaliação da recuperação elástica e da razão E/H, características tribológicas superiores deste revestimento se comparado ao TiN.

A microestrutura simples DLC, como comentado, apresentou comportamento inferior no teste do risco, se comparada àquela que com TiN, sendo que tudo indica que foi devido a uma maior dureza deste último revestimento. Já para o teste bloco no disco, a menor tensão de contato desenvolvida (comparar um cone de diamante como a linha de contato do bloco no disco) e menor módulo de elasticidade do DLC, podem explicar a melhor performance observada.

Já a Figura 92 apresenta a curva carga versus coeficiente de fricção para as microestruturas simples e dúplex com a espessura da camada de óxido de titânio expandida por oxidação térmica.





**Figura 92 - Curvas carga versus coeficiente de fricção para a microestruturas simples e dúplex com a camada de óxido expandida por oxidação térmica.**

Pela Figura 92 percebe-se que, realmente, a oxidação térmica causou o recozimento da zona de difusão, a qual acabou não conferindo sustentação mecânica ao duro óxido de titânio. Quando uma carga limite foi atingida, houve a deformação plástica do substrato, causando flexão e fratura da camada de óxido.

A tabela 11 apresenta os resultados dos cálculos das tensões de contato dos ensaios de capacidade de sustentação de carga das microestruturas dúplex, realizados conforme procedimento experimental e dados obtidos pelos testes de nanoindentação. Nesta tabela estão apresentados os valores das tensões normais de contato e intensidade e posição das máximas tensões cisalhantes abaixo da superfície.

**Tabela 11 – Resultados dos cálculos das tensões de contato dos ensaios de capacidade de sustentação de carga.**

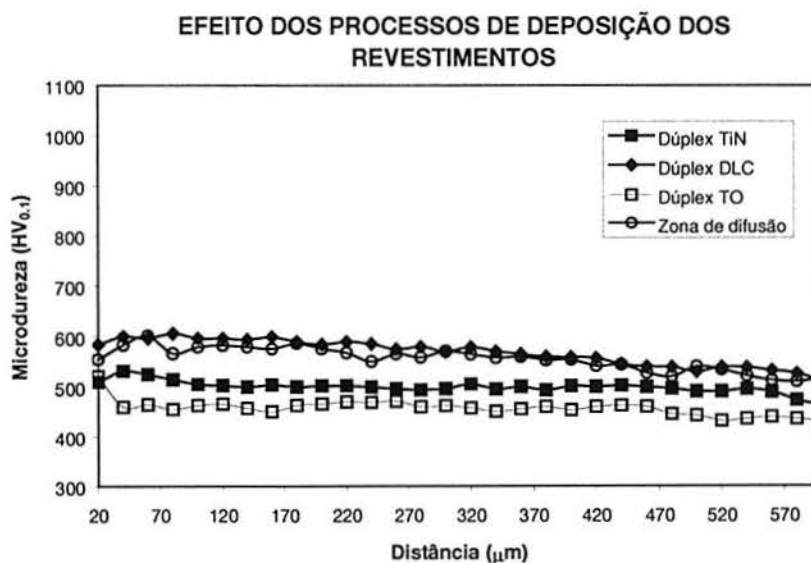
	Tensão Normal (MPa)	Tensão Cisalhante (MPa)	Profundidade (μm)
TiN	1160	351	336
DLC	934	281	419

Pela tabela 11, percebe-se que altas tensões de contato foram suportadas pelas microestruturas dúplex. Inclusive, como comentado, atingiu-se o limite de carga do equipamento,

de forma que não foi possível determinar a capacidade de sustentação de carga de tais microestruturas.

Um detalhe que merece atenção é a respeito da tensão normal de contato que se desenvolveu na microestrutura dúplex com o revestimento DLC, a qual foi menor do que para aquela que contém o TiN. Como comentado, o DLC por apresentar um menor módulo de elasticidade (ver tabela 10), acaba formando um maior círculo de contato (área de contato) e, portanto, uma menor tensão de contato. Consequentemente, a máxima tensão de cisalhamento também acaba ficando menor. Contudo, visto que a profundidade de máxima tensão cisalhante é função do raio de círculo de contato, mais profunda será a posição desta máxima tensão.

Visto que a zona de difusão de níquel, para os tratamentos dúplex, é sensível ao ciclo térmico, é interessante avaliar o efeito dos processos de deposição das camadas anti-fricção sobre o perfil de microdureza destas zonas de difusão. A Figura 93 apresenta os perfis de microdureza de seções transversais das microestruturas dúplex. Nesta Figura também está apresentado o perfil de microdureza da microestrutura dúplex formada pela difusão de níquel e oxidação térmica (neste caso, o óxido  $\text{TiO}_2$  é a camada anti-fricção), bem como o perfil de microdureza original (zona de difusão).



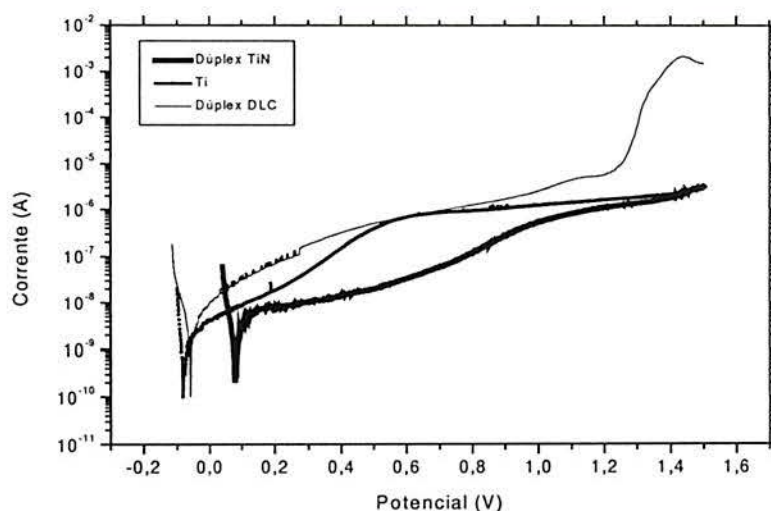
**Figura 93 – Perfis de microdureza das microestruturas dúplex.**

Pela Figura 93 pode-se observar que, como suposto antecipadamente, a oxidação térmica teve um grande impacto sobre o perfil de microdureza da zona de difusão de níquel, com uma acentuada redução no nível de dureza. Quanto aos outros dois revestimento anti-fricção, observa-

se que no processo de deposição do DLC, uma menor temperatura de tratamento deve ter sido empregada, visto que, praticamente, não observou-se efeito sobre o perfil de microdureza. Já o depósito de TiN teve um efeito intermediário sobre o perfil de microdureza.

#### OS ENSAIOS DE CORROSÃO DAS MICROESTRUTURAS DÚPLEX

O comportamento eletroquímico das microestruturas dúplex foi avaliado conforme procedimento experimental. A Figura 94 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica anódicas das microestruturas dúplex, bem como do titânio não tratado (material como recebido).



**Figura 94 – Curvas de polarização potenciodinâmica anódicas das microestruturas dúplex e do material de recebimento.**

Pela Figura 94 pode-se notar que o revestimento TiN apresenta um potencial de corrosão mais positivo do que o material não tratado e menores valores de corrente de passivação, indicação de um comportamento eletroquímico superior. Já o DLC apresenta, aproximadamente, o mesmo valor do potencial de corrosão, mas para potenciais acima de ~1,3V ocorre acentuado aumento da corrente e pronunciada corrosão.



## 7 CONCLUSÕES

Foi realizado o tratamento de difusão de níquel das ligas de titânio Timetal 550, 551 e 10-2-3, sendo que as seguintes conclusões podem ser apresentadas.

1. Das três ligas estudadas, a liga Timetal 550 foi a que se apresentou mais adequada para o tratamento de difusão de níquel.
2. O tratamento de difusão de níquel da liga Timetal 550 formou os compostos intermetálicos  $Ti_2Ni$ ,  $TiNi$  e  $TiNi_3$ , bem como espessas zonas de difusão substitucional de níquel.
3. Dos três intermetálicos formados pelo tratamento de difusão de níquel, o  $TiNi$  foi o único que apresentou resultados satisfatórios, ainda que a baixas tensões de contato e as custas de deterioração da resistência à corrosão para soluções salinas.
4. Os testes de desgaste das microestruturas que contêm o intermetálico  $TiNi$  na superfície indicaram um grande incremento da resistência ao desgaste. Em deslizamento este aumento de resistência foi de mais de 6000%. Definitivamente, a dureza não está envolvida nesta melhora do comportamento tribológico. Tudo indica que as propriedades especiais (efeito memória e pseudoelasticidade) do  $TiNi$  estejam agindo no sistema.
5. A correta escolha dos parâmetros do tratamento de difusão de níquel, seguido por tratamento térmico otimizado, forma zonas de difusão endurecidas sem intermetálicos na superfície que podem atingir centenas de microns de profundidade, evidenciando o potencial do tratamento de difusão de níquel como primeiro passo de tratamentos dúplex.
6. Ainda que um considerável aumento de dureza tenha sido observado na zona de difusão, é importante que se utilize os parâmetros otimizados do tratamento térmico pós-difusão, devido a sensibilidade da zona de difusão ao ciclo térmico.
7. A zona de difusão de níquel apresenta, praticamente, o mesmo pobre comportamento tribológico do titânio não tratado. Este efeito ocorre porque ainda que um considerável aumento de dureza seja observado, o material ainda é titânio e apresenta as mesmas propriedades superficiais, como alta reatividade e susceptibilidade de formação de “juntas frias”.
8. A técnica de nanoindentação evidenciou as superiores características elásticas do revestimento DLC.

9. As microestruturas dúplex formadas pela difusão de níquel e pelos depósitos anti-fricção TiN e DLC foram efetivas no incremento da capacidade de sustentação de carga. Inclusive, não foi possível definir-se o exato valor da capacidade de sustentação de carga para o ensaio bloco no disco, porque a carga limite do equipamento foi atingida.
10. Os resultados dos ensaios de capacidade de sustentação de carga das duas microestruturas dúplex indicaram que a microestrutura que contém o revestimento DLC apresenta comportamento tribológico superior. Acredita-se que este superior desempenho esteja relacionado com a maior elasticidade do DLC quando comparado com o TiN. Novamente, a dureza mostrou-se menos importante no desempenho em desgaste, visto que o TiN apresenta dureza muito superior ao DLC
11. Os ensaios de corrosão indicaram que as microestruturas dúplex formadas pelo revestimento TiN apresentam resposta eletroquímica superior ao material não tratado, enquanto que o DLC apresenta acentuada corrosão para potenciais acima de, aproximadamente, 1,3V.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Raveh, A.; Bussiba, A.; Bettelheim, A. e Katz, Y. **Plasma-nitrided  $\alpha$ - $\beta$  Ti alloy: layer characterisation and mechanical properties modification.** Surface and coatings technology, vol.57, 1993.
2. Ohmae, N.; Okuyama, T. e Tsukizoe, T. **Influence of electronic structure on the friction invacuum of 3d transition metals in contact with copper.** Tribology International, 1980, pp.177-180.
3. Bloyce, A.; Morton, P.H. e Bell, T. **Surface engineering of titanium and titanium alloys.** Metals Handbook, vol.5, Surface Engineering,ASM,1994.
4. Bloyce, A. **Surface engineering of titanium alloys for wear protection.** Relatório interno. School of Metallurgy and Materials. The University of Birmingham.
5. Bloyce, A. **Wear protection of titanium alloys.** Surface performance of titanium, TMS, 1996.
6. Alison, P.J. e Wilman, H. **The different behaviour of hexagonal and cubic metals in their friction, wear and work hardening during abrasion.** Brit. J. Appl. Phys., vol 15, 1964.
7. Polmear, I.J. **Light alloys. Metallurgy of the light alloys.** Metallurgy & Materials Science. Third Edition, 1995.
8. Donachie, M.J. **Titanium and titanium alloys.** Source book. American Society for Metals. Metals Park, Ohio 44073, 1982.
9. Froes, F. H. e Bomberger, H. B. **The beta titanium alloys.** Journal of metals, 1985.
10. Budinski, K.G. **Tribological properties of titanium alloys.** Wear, 151, 1991, pp.203-217.
11. Thoma, M. **Influence on fretting fatigue behaviour of Ti6Al4V by coatings.** Sixth world conference on titanium, France, 1988.
12. Schutz, R.W. e Thomas, D.E. **Corrosion of titanium and titanium alloys.** ASM Metals Handbook, pp.669-706.
13. Hutchings, I.M. **Tribology - Friction and wear of engineering materials.** 1996.
14. Wisbey, A. e Ward-Close, C. M. **Wear resistant surfaces on high temperature titanium alloy and titanium aluminide by diffusion bonding.** Materials Science and Technology, vol.13, 1997.
15. Mao, K.; Sun, Y. e Bell, T. **Contact mechanics of engineering surfaces: State of**



**the art.** Surface Engineering, vol.10, 4, 1994, pp.297-306.

16. Thoma, M. **Case study.** Wear, 162-164, 1993.
17. Kustas, F.M. e Misra, M.S. **Friction and wear of titanium alloys.** ASM Handbook, vol.18, Friction, Lubrication and Wear Technology, 1992.
18. Lu, G. X e Liu, J. R. **Unlubricated sliding wear behaviour of nickel diffusion-coated Ti-6Al-4V.** Wear, vol.121, 1958.
19. Miller, P.D. e Holladay, J.W. **Friction and wear properties of titanium.** Wear, 2, 1958/1959.
20. Miyoshi, K. e Buckley, D.H. **Correlation of tensile and shear strengths of metals with their friction properties.** ASLE transactions, vol.27, 1982, pp.15-23.
21. Buckley, D.H.; Kuczkowski, T.J. e Johnson, R. **Influence of crystal structure on the friction and wear of titanium and titanium alloys in vacuum.** NASA TND-2671, 1965.
22. Nutt, S.R. **A study of the friction and wear behaviour of titanium under dry sliding conditions.** Wear of materials, ASME, 1983, pp.426-433.
23. Kaptyug, I.S. e Sysshchikov, V.I. **Effect of alloy content on frictional properties of titanium.** Metal lovedenie I term, 1959, pp.22-27.
24. Nosovskii, I.G. e Zaporozhets, A.A. **Investigation of the friction and wear of certain metals in liquid nitrogen.** Fiziko-Khimicheskaya Mekhanika Materialov, vo.4, n°5, 1968, pp.416-419.
25. Fingsbury, E.P. e Rabinowicz, E. **Friction and wear of metals to 1000°C.** Transactions of the ASME, Junho 1959, pp.118-122.
26. Rabinowicz, E. **Frictional properties of titanium and its alloys.** Metal Progress, 1954, pp.107-110.
27. Waterhouse, R.B. e Wharton, M. H. **Titanium and Tribology.** Industrial Lubrication and Tribology, 1974.
28. Lu, G.X.; Li, G.F. e Yu, F.G. **The effect of phosphorus content and heat treatment on the wear resistance of electroless deposited Ni-P alloys.** Wear, vol. 103, 1983.
29. Hogmark, S. e Hedenqvist, P. **Tribological characterisation of thin, hard coatings.** Wear, vol.179, 1994, pp.147-154.
30. Graham, G.H. **Electroless nickel plating on titanium.** OC-ALC, Tinker AFB.
31. Kostman, S.J. **Lubricants and wear coatings for titanium.** Applications related phenomena in titanium alloys, ASTM SPT 432, 1968.

32. Rabinowicz, E. e Kingsbury, E.P. **Lubricants for titanium**. Metal Progress, Maio 1995, pp.112-115.
33. Levy, M. e Morrossi, J. **Wear and erosion resistant coatings for titanium alloys**. Army Materials and Mechanics Research Center, Watertown, Massachusetts, USA.
34. Zhou, K.S. e Herman, H. **Cavitation erosion of titanium and Ti-6Al-4V: Effects of nitriding**. Wear, vol.80, 1982, pp.101-113.
35. Pugsley, V.A. e Allen, C. **Microstructure/property relationships in the slurry erosion of tungsten carbide-cobalt**. Wear, 225-229, 1999, pp. 1017-1024.
36. Pharr, G.M.; Oliver, W.C. e Brotzen, F.R. **On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation**. J.Mater.Res., vol.7, 3, 1992, pp. 613-617.
37. Oliver, W.C. e Pharr, G.M. **An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments**. J.Mater.Res., vol.7, 6, 1992, pp. 1564-1583.
38. Mattoy, D.M. **Ion plating**. ASM Handbook. Surface Engineering, vol.5, 1994, pp.582-592.
39. Chesnutt, J. C. e Froes, F. H. **Effect of  $\alpha$ -phase morphology and distribution on the tensile ductility of a metastable beta titanium alloy**. Metallurgical Transactions A, vol.8A, 1977.
40. Lanagan, J.; Bell, T. e Olver, A.V. **A feasibility study of the surface engineering of titanium alloys for gear and rolling applications**. MoD Contract No.A91b/1751(Part) Final report. Research paper No. 714, 1986.
41. Salehi, M.; Bell, T. e Morton, P.H. **Load bearing capacity of plasma nitrided and ion plated titanium alloys**. Surface modification technologies IV. The Minerals, Metals & Materials Society, 1991, pp.991-1003.
42. Dong, H. **Duplex surface engineering of titanium alloys**. Artigo a ser publicado. School of Metallurgy and Materials, The University of Birmingham, Birmingham, UK.
43. Allen, C.; Bloyce, A. e Bell, T. **Sliding wear behaviour of ion implanted ultra high molecular weight polyethylene against a surface modified titanium alloy Ti-6Al-4V**. Tribology International, vol.29, 1996.
44. Metin, E. S. e Inal, O. T. **Microstructural and microhardness evaluations in ion nitrided titanium**. Materials Science and Engineering, A145, 1991.
45. Brading, H. J.; Morton, P. H. e Bell, T. **The structure and composition of plasma**

**nitrided coatings on titanium.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B66, 1992.

46. Coll, B. F.; Pellman, M. A.; Souhard, J. P. e Jacquot, P. **Metallurgical and tribological modification of titanium and titanium-based alloys for medical devices by plasma assisted techniques.** Surface Modification Technologies V, 1992.
47. Rolinski, E. **Isothermal and cyclic plasma nitriding of titanium alloys.** Surface Engineering, vol.2, 1986.
48. Bell, T.; Bergmann, W.; Lanagan, J.; Morton, P. H. e Staines, A. M. **Surface engineering of titanium with nitrogen.** Surface Engineering, vol.2, 1986.
49. Lanagan, J. **Properties of plasma nitrided titanium alloys.** Sixth world conference on titanium, France 1988.
50. Morton, P. H. e Bell, T. **Surface engineering of titanium.** Sixth World Conference on Titanium, France, 1988.
51. Raveh, A.; Bussiba, A.; Bettelheim, A. e Katz, Y. **Plasma-nitrided  $\alpha$ - $\beta$  Ti alloy: layer characterisation and mechanical properties modification.** Surface and Coatings Technology, vol.57, 1993.
52. Brading, H. J. ; Morton, P. H. ; Bell, T. e Earwaker, L. G. **Plasma nitriding with nitrogen, hydrogen, and argon gas mixtures: structure and composition of coatings on titanium.** Surface Engineering, vol.8, 1992.
53. Bell, T. ; Morton, P. H. e Bloyce, A. **Towards the design of dynamically loaded titanium engineering components.** Materials Science and Engineering, A184, 1994.
54. Bell, T.; Bergmann, W.; Lanagan, J.; Morton, P.H. e Staines, A.M. **Surface engineering of titanium with nitrogen.** Surface Engineering, vol.12, 2, 1986, pp.133-143.
55. Dong, H.; Bloyce, A.; Morton, P.H. e Bell, T. **Surface engineering to improve tribological performance of Ti-6Al-4V.** Surface Engineering, vol.13. 1997, n°5, pp.402-406.
56. Boettcher, C.M. **Report on the block against wheel wear testing of surface treated Timet 550.** Relatório interno. School of Metallurgy and Materials, The University of Birmingham, 1998.
57. Dong, H.; Shi, W. e Bell, T. **Potential of improving tribological performance of UHMWPE by engineering the Ti6Al4V counterfaces.** Wear, 225-229, 1999,



pp.146-153.

58. Dong, H. e Bell, T. **Tribological behaviour of alumina sliding against Ti6Al4V in unlubricated contact.** Wear, 225-229, 1999, pp.874-884.
59. Dong, H.; Bloyce, A. e Bell, T. **Oxygen thermochemical treatment combined with DLC coating for enhanced load bearing capacity of Ti-6Al-4V.** Surface Engineering, vol.14, 6, 1998, pp.505-512.
60. Dong, H. e Li, X.Y. **Boost diffusion oxidation (BDOX) for the surface engineering of titanium.** Artigo a ser publicado. School of Metallurgy and Materials, The University of Birmingham, Birmingham, UK.
61. Thoma, M. **Plating on titanium.** Plating and Surface Finishing, 1983.
62. Beck, W. e Danovich, J. F. **Wear protection of a pressure-loaded titanium alloy by lubricated electroless nickel coatings.** Wear, vol.14, 1969.
63. Duncan, R. **Electroless nickel: Alternative to chromium coatings.** Metal Progress, vol. 32, 1985.
64. Levy, M. e Romolo, J. **Improved adhesion of electroless nickel plate on titanium alloys.** 48<sup>TH</sup> Annual Technical Proceedings American Electroplaters Society, 1961.
65. Gabel, M. K. e Donovan, D. M. **Wear resistant coatings and treatments .** Wear Control Handbook, American Society of Mechanical Engineers, 1980.
66. Baudrand, D.W. **Electroless nickel plating.** ASM Handbook, vol.5, 1994, pp.290-297.
67. Rohde, S.L. **Sputter deposition.** ASM Handbook, vol.5, 1994, pp.573-581.
68. John, C.G. **Electroplated coating of titanium for engineering applications.** Book 393. Institute of Metals, 1986.
69. Di Bari, G.A. **Nickel plating.** ASM Metals Handbook. Surface Engineering, vol.5, 1994, pp.201-212.
70. Chalk, D. **Classification and selection of cleaning processes.** ASM Handbook. Surface Engineering, vol.5, 1994, pp.3-17.
71. Murrat, J. L. **The Ni-Ti (Nickel-Titanium) system.** Phase diagrams of binary titanium alloys. Monograph series on alloy phase diagrams. ASM International.
72. Jardine, A.P.; Field, Y. e Herman, H. **Shape memory effect in vacuum plasma sprayed NiTi.** Journal of Materials Science Letters, vol.10, 1991, pp.943-945.
73. Miyazaki, S.; Otsuka, K. e Suzuki, Y. **Transformation pseudoelasticity and deformation behaviour in a Ti-50.6 at% Ni alloy.** Scripta Metallurgica, vol.15, 1981, pp.287-292.

74. Li, D.Y. **A new type of wear material: Pseudo-elasticity TiNi alloys.** Artigo ser publicado.
75. Jin, J.L. e Wang, H.L. **Investigation for wear resistance of Ni-Ti alloys.** Acta Metallurgica Sinica, vol.24, nº1, 1988, ppA66-A69. Em Chinês.
76. Clayton, P. **Tribological behaviour of a titanium-nickel alloy.** Wear, vol.162-164, 1993, pp.202-210.
77. Shida, Y. e Sugimoto, Y. **Water jet erosion behaviour of Ti-Ni binary alloys.** Wear, vol.146, 1991, pp.219-228.
78. Zimmerly, C.A. e Inal, O.T. **Explosive welding of a wear equiatomic nickel-titanium alloy to low-carbon steel.** Materials Science and Engineering, A188, 1994, pp.251-254.
79. Richman, R.H.; Rao, A.S. e Kung, D. **Cavitation erosion of NiTi explosively welded to steel.** Wear, vol.181-183, 1995, pp.80-85.
80. Miyazaki, S.; Imai, T. e Otsuka, K. **Effect of cyclic deformation on the pseudoelasticity characteristics of Ti-Ni alloys.** Metallurgical Transactions, vol.17A, 1986, pp.115-120.
81. Jardine, A.P.; Ashbee, K.H.G. e Bassett, M.J. **Effects of cooling rate on the shape memory effect thermodynamics of TiNi.** Journal of Materials Science, vol.23, 1988, pp.4273-4281.
82. Melton, K.N. e Mercier, O. **Fatigue of TiNi thermoelastic martensites.** Acta Metallurgica, vol.27, 1979, pp.137-144.
83. Li, D.Y. e Liu, R. **The mechanism responsible for high wear resistance of pseudo-elastic TiNi alloy – A novel tribo-material.** Wear, 225-229, 1999, pp.777-783.
84. Fu, Y.; Loh, N.L.; Wei, J. e Yan, B. **Friction and wear behaviour of carbon nitride films deposited on plasma nitrided Ti-6Al-4V.** Artigo a ser publicado. School of Mechanical and Production and Engineering, Nanyang Technological University, Singapore.
85. Richman, R.H.; Rao, A.S. e Hodgson, D.E. **Cavitation erosion of two NiTi alloys.** Wear, vol.157, pp.401-407.
86. Fu, Y.; wei, J. e Loh, N.L. **Characterisation and tribological evaluation of duplex treatment by depositing carbon nitride films on plasma nitrided Ti-6Al-4V.** Artigo a ser publicado. School of Mechanical and Production and Engineering, Nanyang Technological University, Singapore.



87. Sun, Y.; Li, X. e Bell, T. **Low temperature plasma carburising of austenitic stainless steels for improved wear and corrosion resistance.** Surface Engineering, vol.5, 1, 1999, pp.49-54.
88. Sun, Y.; Bell, T.; Kolosvary, Z. e Flis, J. **The response of austenitic stainless steels to low-temperature plasma nitriding.** Heat Treatment of Metals, 1999, pp. 9-16.
89. Boettcher, C. M. **Report on the loss of substrate properties during the DOD and OD process on  $\alpha+\beta$  titanium alloys.** Relatório interno. School of Metallurgy and Materials, The university of Birmingham, 1998.
90. Boettcher, C. M. **Report on the development of OD TIMET 551 substrate properties.** Relatório interno. School of Metallurgy and Materials, The university of Birmingham, 1998.
91. Duerig, T. W.; Terlinde, G. T. and Williams, J. C. **Phase transformations and tensile properties of Ti-10V-2Fe-3Al.** Metallurgical Transactions A, vol. 11A, 1980.
92. Terlinde, G. T.; Duerig, T. W. and Williams, J. C. **Microstructure, tensile deformation and fracture in aged Ti 10V-2Fe-3Al.** Metallurgical Transactions A, vol. 14A, 1983.
93. Terlinde, G.; Rathjen, H. J. e Schwalbe, K. H. **Microstructure and fracture toughness of the aged  $\beta$ -Ti alloy Ti-10V-2Fe-3Al.** Metallurgical Transactions A, vol.19A, 1988.
94. Hanada, S. e Izumi, O. **The decomposition of metastable  $\beta$ -phase titanium alloys.** Transcriptions of Japan Institute of Metals, vol.21, 1980.
95. Fujishiro, S.; Eylon, D. e Kishi, T. **Metallurgy and technology of practical titanium alloys.** Proceedings of the first international symposium on metallurgy and technology of practical titanium alloys, Tokyo, Japan, 1993.
96. Kim, S. J.; Choe, B. H. e Lee, Y. T. **Age-hardening behaviour of Ti-15V-3Al-3Sn-3Cr alloy.** Metallurgy and technology of practical titanium alloys. The Minerals, Metals e Materials Society, 1994.
97. Makino, T.; Furuhashi, T. e Maki, T. **Variation in morphology of  $\alpha$  phase with ageing temperature in a Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al alloy.** Sixth world conference on titanium, France, 1988.
98. Suteday, E.; Hashimoto, H.; Horiuchi, T. e Shimoda, M. **Influence of solute elements upon formation of aged  $\omega$ -phase crystals in  $\beta$ -titanium alloys.** Sixth



- world conference on titanium, France 1988.
99. Nishikawa, T.; Okada, M.; Maeda, T. e Toyama, K. **Microstructures and mechanical properties of beta titanium alloys.** The Sumitomo Search, vol. 35, 1987.
  100. Takemura, A.; Ohyama, H.; Abumiya, T. e Nishimura, T. **Development and applications of beta and near beta titanium alloys.** Beta titanium alloys in 1990's. The Minerals, Metals & Materials Society, 1993.
  101. Bania, P.J. **Beta titanium alloys and their role in the titanium industry.** Beta titanium alloys in the 1990's. The Minerals, Metals & Materials Society, 1993.
  102. Vassel, A. **Microstructural instabilities in beta titanium alloys.** Beta titanium alloys in the 1990's. The Minerals, Metals & Materials Society, 1993.
  103. Dogan, B.; Terlinde, G. e Schwalbe, K. H. **Effect of yield stress and environment on fatigue crack propagation of aged Ti-10V-2Fe-3Al.** Sixth world conference on titanium, France, 1988.
  104. Goddard, N. D. R.; Flower, H. M. e Cope, M. T. **Microstructural influence on low cycle fatigue strength of IMI 550.** Sixth world conference on titanium, France 1988.
  105. Bein, S. e Bechet, J. **Phase transformation kinetics and mechanism in titanium alloys Ti-6.2.4.6,  $\beta$ -CEZ and Ti-10.2.3.** Journal de Physique IV, vol.6, 1996.
  106. Kuhlman, G. W. **Acloa titanium alloy Ti-10V-2Fe-3Al forging – data sheets.** Beta titanium alloys in the 1990's. The Minerals, Metals & Materials Society, 1993.
  107. Ward-Close, C.M. e Ritchie, R.O. **Variable amplitude fatigue crack growth in Ti-4Al-4Mo-2Sn-0.5Si (IMI 550).** Sixth world conference on titanium, France, 1988.
  108. Cias, W.W. **Continuous cooling transformation kinetics of the IMI 685 and IMI 550 titanium alloys.** Relatório confidencial. RP-27-72-08, 1973.
  109. Jaffer, R.J. e Promisel, N.E. **The theoretical bases of the development of the high-strength metastable  $\beta$ -alloys of titanium.** The science, technology and application of titanium. Proceedings of the International Conference of Titanium, London, 1968, pp.809-814.
  110. Ivasishi, O. M.; Markovsky, P. E. e Prossorov, V. M. **Rapid heat treatment of high-strength titanium alloys.** Sixth world conference on titanium, France, 1988.
  111. Flower, H. M. **Room temperature age-hardening in a  $\beta$  titanium alloy.** Journal of materials science, vol.19, 1984.

112. Hunter, L. J.; Strangwood, M. e Bowen, P. **Effects of microstructure on the fracture behaviour of the  $\alpha+\beta$  titanium alloy Ti-4Al-4Mo-2Sn-0.5Si wt% (IMI 550).** Titanium '95: Science and technology, 1995.
113. Lutjering, G.; Albrecht, J. e Ivasishin, O. M. **Influence of cooling rate and  $\beta$  grain size on the tensile properties of ( $\alpha+\beta$ ) Ti-alloys.** Titanium '95: Science and technology, 1995.
114. Philippe, M. J. **Deformation mechanisms and mechanical properties in  $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$  and  $\beta$  titanium alloys. A review.** Titanium '95: Science and technology, 1995.
115. Vaughan, R. F.; Blenkinsop, P. A. e Neal, D. F. **The effect of variations in heat treatment on the mechanical properties of an  $\alpha+\beta$  titanium alloy IMI 550 (Ti-4Al-2Sn-4Mo-0.5Si).** Sixth world conference on titanium, France, 1988.
116. Brun, M. Ya. e Bykova, L. A. **Effect of cooling regimes in heat treatment on the mechanical properties of titanium alloy VT3-1.** Titanium and its alloys.
117. Anisimova, L. I. e Popov, A. A. **Correlation between the nature of failure and the microstructure and properties of ( $\alpha+\beta$ ) titanium alloys.** Sixth world conference on titanium, France, 1988.
118. Jafee, R. I.; Wagner, L. e Lutjering, G. **The effect of cooling rate from the solution anneal on the structure and properties of Ti-6Al-4V alloy.** Sixth world conference on titanium, France, 1988.
119. Nishimura, T.; Tsumori, Y. e Shimizu, K. **Effect of heat treatment on the mechanical properties in an alpha-beta titanium.** Sixth world conference on titanium, France, 1988.
120. Anoshkin, N. F.; Brun, M. Yu. e Bykova, L. A. **Variables of heat-hardening of alfa+beta titanium alloys.** Sixth world conference on titanium, France, 1988.
121. Makhnev, E. S.; Lasareva, I. E.; Makhmutova, E. A.; Potapenko, Yu. I. e Tsytsenko, V. A. **Some features of heat treatment of alpha+beta titanium alloys.** Sixth world conference on titanium, France, 1988.
122. Moiseev, V. N.; Zakharov, Yu. I. e Znamenskaya, E. V. **Trends in the development of high-strength titanium alloys.** Sixth world conference on titanium, France, 1988.
123. Bowen, A. W. e Stubbington, C. A. **The effect of heat treatment on the fatigue strength of Ti-6Al-4V.** Sixth world conference on titanium, France, 1988.
124. Dong, H.; Sun, Y. e Bell, T. **Enhanced corrosion resistance of duplex coatings.**

Surface and Coatings Technology, vol.90, 1997, pp.91-101.

125. IMI Titanium. **Medium temperature alloys**. Catálogo de fabricante.
126. Bloyce, A. **Wear protection of titanium alloys**. Surface Performance of Titanium, TMS, 1996.
127. Miyoshi, K. e Buckley, H. **Considerations in friction and wear**. NASA. Tribology in the 80's, vol 1, NASA Conference Publication 2300, 1984.
128. Thoma, M. **Wear protection of titanium alloys by coatings**. Book 393, The Institute for Metals, 1986.
129. Tien, J.K.; Chesnutt, J.C.; Boone, D.H. e Goward, G.W. **Metallurgy of nickel-base coatings on titanium alloys**. Work done at the Materials Engineering and Research Laboratory, Pratt & Whitney Aircraft, middleton and East hartford, Connecticut, USA.
130. Toyama, K. and Maeda, T. **The effect of heat treatment on the strength and fracture toughness of Ti-10V-2Fe-3Al**. Transactions ISIJ, vol. 26, 1986.
131. Thoma, M. **Case study**. Wear, 162-164, 1993.
132. Wilson, A.; Matthews, A.; Housden, J.; Turner, R. e Garside, B. **A comparison of the wear and fatigue properties of plasma-assisted physical vapour deposition TiN, CrN and duplex coatings on Ti-6Al-4V**. Surface and Coatings Technology, 62, 1993.
133. Ezugwu, E. O. e Wang, Z. M. **Titanium alloys and their machinability – a review**. Journal of Materials Processing Technology, vol. 68, 1997.
134. Buckley, R.C. **Surface engineering of nickel and nickel alloys**. ASM Handbook. Surface Engineering, vol.5, 1994, pp.864-869.
135. Blanchard, P.; Fayeulle, S.; Vannes, A.B. e Vincent, L. **Microstructure transformation and cracking of titanium alloys under contact loading**. The Minerals, Metals and Materials Society, 1993, pp.2065-2072.
136. Zhang, S.; Wang, B. e Tang, J.Y. **Processing and characterisation of diamondlike carbon films**. Surface Engineering, vol.13, 4, 1997, pp.303-309.
137. Javorsky, C. S., Borges da Costa, J. T., Strohaecker, T., Englert, G. E. e Müller, I. L. **Corrosion resistance of plasma nitrited Ti6Al4V alloy in Hank's solution**. I Congresso NACE – Brasil Corrosion 99 e 3 Colóquio Nacional de corrosão, São Paulo, 99, pp. 433-440.
138. Javorsky, C. S., Strohaecker, T., Englert, G. E. e Müller, I. L. **Avaliação da resistência à corrosão da liga Ti6Al4V após modificação superficial**. SIBAE,



CD-ROM – Oaxaca – México, 0572000.

139. Tier, M. A. D, **Avaliação da resistência ao desgaste do aço AISI M2 nitretado a plasma**. Tese de doutorado, PPGEM/UFRGS. Outubro 98.